

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química-Física



TESIS DOCTORAL

Teoría de perturbaciones para mezclas de líquidos poliatómicos

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Eduardo Enciso Rodríguez

DIRECTOR:

Manuel Lombardero Díaz

Madrid, 2015

TP
1980
145

Eduardo Enciso Rodríguez



* 5 3 0 9 8 5 4 2 9 1 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

x - 53 - 041023 - 6

TEORIA DE PERTURBACIONES PARA MEZCLAS DE LIQUIDOS POLIATOMICOS

Departamento de Química-Física
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1980



BIBLIOTECA

© Eduardo Enciso Rodríguez
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1980
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-37427-1980

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

TEORIA DE PERTURBACIONES PARA MEZCLAS DE LIQUIDOS POLIATOMICOS

MEMORIA
que para optar al grado de Doctor presenta

EDUARDO ENCISO RODRIGUEZ

DIRECTOR
MANUEL LOMBARDEO DIAZ

INSTITUTO DE QUIMICA FISICA
ROCASOLANO - C.S.I.C.

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA

MADRID, MARZO DE 1980

A Lomba

A mis seres queridos

Este trabajo ha sido realizado en la Sección de Termodinámica Estadística del Instituto Rocasolano, y en el Departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección del investigador científico del C.S.I.C. Dr. D. Manuel Lombardero Díaz, a quién deseo expresar mi agradecimiento por la estrecha colaboración que hemos mantenido durante el desarrollo del mismo. Debo de reconocer que su gran personalidad ha influido de forma decisiva en mi formación profesional y humana, y ha contribuido enormemente a forjar una fuerte amistad.

Así mismo, doy las gracias al Profesor Dr. D. Mateo Díaz Peña, Catedrático de Química Física y Director de este departamento, por su continua ayuda y por haber aceptado la presentación de la Tesis.

Por último, hago extensivo este agradecimiento a todos los que de alguna manera han colaborado en la realización de este trabajo, y en especial, al Dr. D. Santiago Lago Aranda y J. L. F. Abascal, compañeros del equipo de investigación del Dr. Lombardero.

I N D I C E

INTRODUCCION	1
CAPITULO I.- <u>MODELOS DE POTENCIAL Y MECANICA ESTADISTI-</u> <u>TICA DE FLUIDOS MOLECULARES</u>	7
1.1.- INTRODUCCION.....	7
1.2.- FUERZAS INTERMOLECULARES Y MODELOS DE POTENCIAL	8
1.2.1.- Modelos de potencial par molecular.....	8
1.2.2.- Interacciones moleculares mixtas.....	11
1.3.- MECANICA ESTADISTICA DE MEZCLAS DE FLUIDOS MOLE CULARES.....	12
1.3.1.- Funciones de correlación en la teoría de flúidos.....	13
1.3.2.- Aproximación a la teoría de flúidos a par - tir de ecuaciones integrales.....	17
1.3.3.- Métodos de perturbación en la teoría de flu ídos.....	18
CAPITULO II.- <u>TEORIA DE PERTURBACIONES PARA MEZCLAS DE</u> <u>FLUIDOS POLIATOMICOS</u>	27
2.1.- INTRODUCCION.....	27
2.2.- POTENCIAL INTERMOLECULAR.....	28
2.3.- DESARROLLO DE PERTURBACIONES DE LA FUNCION HEL- MHOLTZ.....	30
2.4.- FUNCION HELMHOLTZ EN DESARROLLO DE PERTURBACIO- NES DE PRIMER ORDEN.....	38

CAPITULO III.- <u>TEORIA RISM PARA UN SISTEMA MULTICOMPO-</u>	
<u>NENTE</u>	41
3.1.- INTRODUCCION	41
3.2.- ECUACION INTEGRAL RISM Y APROXIMACION RISM ..	43
3.2.1.- Ecuación de Ornstein-Zernike para un flui-	
do molecular multicomponente	43
3.2.2.- Representación en diagramas de la ecuación	
de Ornstein-Zernike	45
3.2.3.- Obtención de las funciones de correlación	
moleculares a partir de las centro-centro.	48
3.2.4.- Funciones de correlación total centro-cen-	
tro	56
3.2.5.- Aproximación RISM para un fluido multicom-	
ponente	58
3.3.- FORMULACION VARIACIONAL DE LA ECUACION RISM .	65
3.3.1.- Principio variacional.....	65
3.3.2.- Construcción de la funcional I	67
3.3.3.- Formulación variacional de la aproximación	
RISM	72
3.4.- ECUACION DE LA COMPRESIBILIDAD DE UN SISTEMA	
MULTICOMPONENTE. APLICACION A UN FLUIDO RISM .	72
3.4.1.- Fluctuaciones en la composición y ecuación	
de estado	74
3.4.2.- Fluctuaciones en la composición y funcio -	
nes de correlación	75
3.4.3.- Ecuación de estado de un fluido RISM multi	
componente	76

CAPITULO IV.- RESOLUCION DE LA ECUACION RISM. PROPIEDA
DES ESTRUCTURALES Y ECUACION DE ESTADO
DE UN FLUIDO RISM MULTICOMPONENTE TIPO

<u>(X-X,Y)</u>	78
4.1.- INTRODUCCION	78
4.2.- RESOLUCION DE LA ECUACION RISM PARA LA MEZCLA (X-X,Y)	79
4.2.1.- Cálculo de las funciones de correlación centro-centro	82
4.2.2.- Cálculo de la función de distribución ra - dial centro-centro	90
4.3.- FUNCIONES DE DISTRIBUCION Y PROPIEDADES ESTRUC TURALES	95
4.3.1.- Características de las funciones de distri bución átomo-átomo	112
4.3.2.- Desplazamiento del segundo máximo de la función de distribución átomo-átomo	117
4.3.3.- Indices de coordinación de la mezcla	121
4.4.- ESTRUCTURA DE LA MEZCLA N ₂ /Ar	126
4.5.- FACTOR DE COMPRESIBILIDAD EN LA APROXIMACION RISM	133

CAPITULO V.- ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES TERMODINAMICAS
DE EXCESO

5.1.- INTRODUCCION	139
5.2.- VOLUMEN DE EXCESO, V^E . METODO DE OBTENCION ..	141
5.3.- ENERGIA LIBRE DE GIBBS DE EXCESO, G^E . METODO DE OBTENCION	146
5.4.- ENTALPIA DE EXCESO, H^E . METODO DE OBTENCION .	150

-VII-

5.5.- PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE LA MEZCLA N_2/Ar .	151
5.5.1.- Constantes críticas de la mezcla	151
5.5.2.- Dependencia de V^E y G^E con la temperatura.	152
5.5.3.- Dependencia de V^E y G^E con la composición.	155
5.5.4.- Propiedades de exceso de la mezcla equimolar	158
5.6.- PROPIEDADES DE EXCESO DE LA MEZCLA EQUIMOLAR	
O_2/Ar	162
RESUMEN Y CONCLUSIONES	164
BIBLIOGRAFIA	166
APENDICE	173

INTRODUCCION

La mayoría de las teorías de mezclas de líquidos existentes han sido formuladas a partir de teorías de líquidos puros¹. Sin embargo, el interés de las propiedades de los sistemas multicomponentes definidas por la composición ha conducido tradicionalmente a estudiar de forma independiente ambos tipos de sistemas, tanto desde el punto de vista experimental, como por las dificultades que presenta su tratamiento teórico².

En los últimos años se han producido avances importantes en la comprensión de la relación de la mecánica estadística con la mecánica cuántica de las interacciones moleculares. No obstante, el conocimiento de las interacciones establecidas entre partículas de especies diferentes (interacciones mixtas) es escaso, debiéndose de recurrir a relaciones semiempíricas para describirlas³. Por esta razón, las propiedades termodinámicas de las mezclas de líquidos simples han sido el objetivo teórico inicial más importante, a pesar de que por la naturaleza de sus interacciones, tales sistemas no ofrezcan el amplio espectro de propiedades que presentan las mezclas formadas por líquidos de mayor utilidad práctica (líquidos moleculares, polares, asociados etc.).

El estado líquido presenta propiedades intermedias a las de un gas y un sólido cristalino. De esta forma se entiende

que originalmente las propiedades termodinámicas de los líquidos fueran asociadas a las de los gases comprimidos; y obtenidas así, a partir de la ecuación de estado de Van der Waals⁴. Por otro lado, la representación de la estructura microscópica de un líquido mediante redes tridimensionales, análogas a las de los sólidos cristalinos, dió origen a los modelos de celda y de red, aplicados por primera vez a la teorías de soluciones por Guggenheim⁵. Inicialmente, estos modelos fueron de gran utilidad ya que permitían obtener de forma semicuantitativa las propiedades termodinámicas de mezclas complejas. Sin embargo, en los últimos años, este tipo de teorías no han presentado mejoras sustanciales, lo cual refleja la dificultad del modelo para interpretar el estado líquido.

Simultáneamente a la aplicación de la teoría de celda se fué desarrollando la formulación general de la termodinámica estadística del estado líquido⁶. Aparecieron teorías que permitían obtener las propiedades termodinámicas de un sistema a partir de la función de distribución⁷. Para obtener ésta, se requiere resolver mediante métodos aproximados algunas de las ecuaciones integrales propuestas, entre las que cabe destacar la ecuación de Ornstein-Zernike (OZ)⁸. Los resultados obtenidos mediante métodos de simulación⁹ son el mejor medio para constatar las teorías elaboradas, al margen de la incertidumbre de los potenciales de interacción presentes en los líquidos reales.

Casualmente, los avances que se han realizado en estos años en el conocimiento de la naturaleza del estado líquido¹⁰ nos obliga a volver sobre las concepciones originales de Van der Waals. Así, el potencial par molecular puede ser definido median-

te una contribución fuertemente repulsiva de corto alcance, que determina las propiedades estructurales de los líquidos y una de largo alcance de carácter atractivo, cuya finalidad es cohesionar a las moléculas y contribuir de manera decisiva al valor de las propiedades termodinámicas. La aproximación de la estructura de un líquido real a la definida por un fluido formado por moléculas rígidas ha dado origen al desarrollo de los métodos de perturbación¹¹ en las teorías de líquidos. Barker y Henderson (BH)¹² han desarrollado una teoría de perturbaciones para líquidos simples, donde las contribuciones atractivas son tratadas como correcciones a las propiedades de un fluido de referencia formado por esferas rígidas. La generalización más adecuada de esta teoría a mezclas fué realizada por Leonard, Barker y Henderson (LBH)¹³ considerando una mezcla de esferas rígidas como sistema de referencia. A diferencia de las teorías de mezclas propuestas hasta entonces¹, los métodos de perturbación no estaban limitados a los fluidos que siguiesen la ley de los estados correspondientes. La aplicación y perfeccionamiento de éste tipo de teorías¹⁴ ha permitido obtener las propiedades de las mezclas de líquidos simples con una buena precisión. Desplazandose, por consiguiente, el interés de las investigaciones teóricas a los fluidos moleculares¹⁵, en los que no pueden ser ignoradas las correlaciones de orientación de sus moléculas.

La función de distribución de un fluido molecular se puede calcular por resolución de la ecuación integral definida a partir de la generalización de la ecuación de Ornstein-Zernike. Sin embargo, los intentos realizados en este sentido para fluidos moleculares rígidos¹⁶ señalan dificultades de tipo numérico y de computación. Estas dificultades son obviadas parcialmente median-

te la ecuación integral RISM propuesta por Chandler y Andersen¹⁷ en términos de las correlaciones átomo-átomo. La ecuación RISM ha sido resuelta de forma aproximada para fluídos moleculares rígidos mediante un método variacional¹⁸. Los resultados que se obtienen demuestran que, a pesar del error inherente a la propia aproximación, la teoría constituye la forma más sencilla de evaluar las propiedades estructurales de fluídos moleculares rígidos representados mediante esferas rígidas fusionadas (HISM)

La importancia de la utilización de los métodos de perturbación a moléculas no esféricas fué resaltada por Pople¹⁹ hace algunos años. Las limitaciones que imponía el conocimiento de las propiedades de los sistemas de referencia retrasaron el desarrollo de este tipo de teorías. Por ello, no es de extrañar que las primeras aplicaciones fueran realizadas en base a sistemas de referencia esféricos y que las interacciones moleculares dependientes de la orientación fueran asociadas a los términos de perturbación. Obviamente, este sistema de referencia no es el más adecuado para tratar fluídos con interacciones moleculares fuertemente anisótropas. Las teorías elaboradas que consideran sistemas de referencia no esféricos están ligadas a determinados modelos de potencial. Boublik y col.²⁰ han trabajado con líquidos cuyas interacciones vienen definidas por el potencial de Kihara; el sistema de referencia seleccionado está formado por moléculas rígidas convexas. Recientemente, Lombardero y Abascal (LA)²² han calculado las propiedades termodinámicas del nitrógeno utilizando una teoría de perturbaciones definida para el potencial molecular de Centros de Interacción (ISM)²¹. Los resultados presentan una buena concordancia con los experimentales y con los obtenidos mediante simulación. El sistema de referencia elegido está formado por mo-

lécúlas HISM definidas por esferas rígidas fusionadas.

En estos años los avances constatables en las teorías de líquidos puros han incidido de forma inmediata en las teorías de mezclas. Tal es así, que Gubbins y col.²³ han estudiado las propiedades de mezclas multipolares a partir de sistemas de referencia esféricos, ó que Boublik y col.²⁰ han aplicado sus teorías de perturbación a mezclas de moléculas convexas. Parece lógico desarrollar una teoría de perturbaciones para un fluido multicomponente formado por moléculas cuyas interacciones sean definidas mediante el potencial ISM. Este constituye el objetivo del trabajo desarrollado en la presente memoria. Este representa la generalización simultánea de la teoría de perturbación de Leonard, Barker y Henderson (LBH)¹³ y la teoría de Lombardero y Abascal²² (LA) para flujos moleculares ISM multicomponentes.

Por otra parte, las propiedades estructurales del sistema de referencia permiten estudiar la estructura de las mezclas reales en función de los parámetros geométricos que definen a sus moléculas¹⁰. Establecidas las propiedades del sistema de referencia, la teoría de perturbaciones propuesta es empleada para obtener las propiedades de exceso de las mezclas N_2/Ar y O_2/Ar .

De acuerdo con estos propósitos la memoria presenta la siguiente estructura:

En el capítulo I se definen las relaciones de la termodinámica estadística más importantes empleadas en las teorías de líquidos. Además, se revisan aquellos conceptos propios de las teorías del estado líquido que más influencia han ejercido en

nuestro trabajo.

En el capítulo II se desarrolla la teoría de perturbaciones para sistemas multicomponentes cuyas interacciones moleculares son definidas mediante el modelo de Centros de Interacción (ISM). El sistema de referencia está constituido por un fluido molecular HISM multicomponente.

En el capítulo III se propone una generalización de la teoría RISM a sistemas multicomponentes, como medio de obtener las propiedades del sistema de referencia. De esta manera, la obtención de la ecuación integral RISM, su formulación variacional y la ecuación de la compresibilidad cubren los objetivos de este capítulo.

El capítulo IV presenta la resolución de la ecuación integral RISM mediante la aproximación del mismo nombre para una mezcla binaria del tipo (X-X,Y). Las funciones de correlación obtenidas permiten realizar consideraciones estructurales sobre la mezcla en base a los parámetros geométricos que la definen. A partir de una adecuada elección de éstos se estudian las propiedades estructurales de la mezcla N_2/Ar . Finalmente, se discute la ecuación de la compresibilidad obtenida a partir de la teoría RISM.

En el último capítulo aplicamos nuestra teoría de perturbaciones al cálculo de las propiedades termodinámicas y propiedades de exceso de las mezclas N_2/Ar y O_2/Ar , siendo comparados los resultados con los experimentales y los obtenidos por otras teorías.

CAPITULO I

MODELOS DE POTENCIAL Y MECANICA ESTADISTICA DE FLUIDOS MOLECULARES

1.1 INTRODUCCION

El objetivo de la mecánica estadística clásica de equilibrio es evaluar las propiedades de la materia una vez conocidas las fuerzas de interacción establecidas entre sus moléculas. Las desviaciones que presentan las propiedades calculadas teóricamente con las experimentales dan cuenta de dos serias limitaciones que presenta el estudio del estado líquido. Por un lado, nos encontramos con un escaso conocimiento de las fuerzas intermoleculares, máxime cuando se consideran las interacciones entre moléculas de especies diferentes y por el otro, con las aproximaciones que el tratamiento teórico exige. Ambos problemas definen en la actualidad la mayoría de los trabajos de investigación del estado líquido. Esta división puede resultar adecuada para expresar el contenido del presente capítulo. De manera rápida se revisará los modelos de potencial más empleados en el tratamiento de líquidos moleculares y a continuación, tras dar la formulación general de la termodinámica estadística de mezclas moleculares, comentaremos las bases teóricas sobre las que se asienta el trabajo presentado en esta memoria.

1.2 FUERZAS INTERMOLECULARES Y MODELOS DE POTENCIAL

En ausencia de campos externos la energía potencial total U_N de un sistema formado por N partículas viene definida por la suma

$$U_N(1,2,\dots,N) = \sum_{m < n} \omega_2(m,n) + \sum_{m < n < l} \omega_3(m,n,l) + \dots \quad (1.1)$$

el primer término del segundo miembro de la ecuación da cuenta de las interacciones de pares de moléculas, el segundo de las tri -- ples y así, sucesivamente. Como es sabido, los términos del potencial dependientes de las interacciones de tres o más partículas a penas contribuyen a las propiedades termodinámicas del sistema. En consecuencia, podemos definir el potencial total mediante un potencial par aditivo

$$U_N = \sum_{m < n}^N \omega(m,n) \quad (1.2)$$

Desde el punto de vista de la mecánica estadística de mezclas el estudio de las fuerzas intermoleculares está centrado en dos objetivos. Uno, la posibilidad de disponer de modelos de interacción relativamente sencillos capaces de dar cuenta de las fuerzas intermoleculares reales y dos, conocer las interacciones que se establecen entre moléculas pertenecientes a especies diferentes.

1.2.1 MODELOS DE POTENCIAL PAR INTERMOLECULAR

Entre los modelos de potencial par molecular más enple ados, en los trabajos teóricos o de simulación, destacan:

1.2.1.a Modelo de Centros de Interacción (ISM).

El modelo²¹ describe las interacciones moleculares a partir de las interacciones que se establecen entre los centros que definen moléculas diferentes. Generalmente los centros se hallan situados sobre los núcleos atómicos, o bien sobre el centro de masas de un determinado grupo de átomos. En el primer caso al modelo se le conoce como potencial átomo-átomo. Así, el potencial par molecular viene definido por una suma de interacciones centro-centro, expresada por

$$\omega(m,n) = \sum_{\lambda=1}^n \sum_{\mu=1}^n u^{\lambda\mu}(r) \quad (1.3)$$

(m,n) denotan al conjunto de coordenadas de orientación y posición de las moléculas m y n respectivamente, λ y μ son centros que pertenecen a moléculas diferentes y $u(r)$ es el potencial que define las interacciones entre centros y que exclusivamente depende de la distancia de separación de éstos, $|\vec{r}|$. Los potenciales centro-centro más usuales son el de esferas rígidas, Lennard-Jones y exp-6.

El modelo reproduce con acierto la influencia de la geometría molecular en las fuerzas repulsivas de corto alcance presentes en el potencial intermolecular real. Sin embargo, al no tener en cuenta las interacciones multipolares y tratar incorrectamente las fuerzas de dispersión anisótropas²¹, las interacciones de largo alcance descritas por el modelo se alejan de la realidad.

1.2.1.b Modelo de Kihara

El potencial intermolecular de Kihara²⁰ definido a par

tir de

$$\omega(m,n) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\rho_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\rho_0}{r} \right)^6 \right] \quad (1.4)$$

donde ρ es la distancia mínima entre los núcleos moleculares rígidos. El modelo reproduce de forma errónea las fuerzas de interacción de largo alcance, está limitado a moléculas que presentan geometría convexa y presenta grandes inconvenientes para poder obtener ρ en función de las coordenadas moleculares.

1.2.1.c Modelo de Stockmayer Generalizado.

Las interacciones moleculares son definidas por este modelo²³ a partir de la suma de un potencial esférico ω_0 tipo Lennard-Jones, y de las contribuciones anisótropas del potencial de sarrolladas convenientemente mediante armónicos esféricos. Si ω_{mult} denota la contribución de las interacciones multipolares, ω_{el} la de las fuerzas electrostáticas de repulsión de corto alcance, ω_{ind} la de inducción y ω_{dis} la de dispersión, podemos escribir el potencial como

$$\omega(m,n) = \omega_0(R) + \omega_{mult}(m,n) + \omega_{el}(m,n) + \omega_{ind}(m,n) + \omega_{dis}(m,n) \quad (1.5)$$

A diferencia del potencial ISM el modelo reproduce con gran precisión las fuerzas de interacción de largo alcance. Sin embargo, aproxima erróneamente las fuerzas de interacción repulsivas, o de solapamiento, de corto alcance. Esta diferencia tiene gran trascendencia cuando se estudian las propiedades de líquidos de grandes moléculas ya que, como comentaremos más adelante, son este tipo de interacciones las que determinan las propiedades es-

tructurales de los fluídos a altas densidades.

1.2.2 INTERACCIONES MOLECULARES MIXTAS

El segundo aspecto fundamental de las interacciones moleculares en mezclas es el potencial que define las interacciones establecidas entre moléculas de especies diferentes. Desafortunadamente, incluso para mezclas de líquidos simples, se debe recurrir a reglas de combinación semiempíricas a la hora de definir las interacciones mixtas. Si los potenciales de los componentes puros son conformes las reglas más usuales son las de Lorentz y Berthelot

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii} \epsilon_{jj})^{1/2} \quad \text{Regla de Berthelot} \quad (1.6a)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad \text{Regla de Lorentz} \quad (1.6b)$$

ϵ_{ii} es el parámetro asociado a la profundidad del pozo de potencial atractivo y σ_{ii} es la distancia de separación a la cual el potencial es nulo. La experiencia demuestra que para fluídos simples la regla de Lorentz es una buena aproximación. No sucede lo mismo con la de Berthelot, la cual exige la introducción de un factor de corrección

$$\epsilon_{ij} = \zeta_{ij} (\epsilon_{ii} \epsilon_{jj})^{1/2} \quad (1.7)$$

Pequeñas variaciones en ζ_{ij} influyen decisivamente en la precisión de las propiedades termodinámicas de la mezcla. Sólo si un número determinado de teorías reproducen el mismo valor de ζ_{ij} podemos pensar que ello se debe a la naturaleza de las fuerzas in-

termoleculares mixtas y no a los errores propios de las teorías³.

Si se pretende comparar los resultados teóricos con los experimentales el desconocimiento de las fuerzas de interacción de los sistemas reales imponen una gran limitación a las conclusiones que se pudieran extraer.

1.3 MECANICA ESTADISTICA DE MEZCLAS DE FLUIDOS MOLECULARES

La mayor parte del trabajo teórico que recoge la presente memoria ha sido realizado en el colectivo canónico. Desde un punto de vista de la mecánica clásica el fluido multicomponente considerado es definido por un sistema cerrado formado por N moléculas pertenecientes a r especies diferentes, de tal manera que N_1 son de la especie 1, N_2 de la 2, ..., y N_r de la r , y se verifica $\sum N_s = N$. El sistema ocupa un volumen V y se halla en equilibrio a la temperatura T . La composición también es expresada en términos de las fracciones molares de cada una de las especies x_s , $x_s = N_s/N$. En términos de la composición, la densidad de partículas de la especie s es definida en función de la densidad media del sistema $\rho_s = \rho x_s$, y ésta viene dada por la relación $\rho = N/V$.

Conocida la energía potencial de un sistema en función de las posiciones de sus partículas, la mecánica estadística⁶ permite obtener sus propiedades termodinámicas de equilibrio por medio de la ecuación

$$A = -kT \ln Z_N \quad (1.8)$$

donde A es la energía libre de Helmholtz del sistema y k la cons-

tante de Boltzmann. La función de partición de un fluido molecular multicomponente Z_N viene dada por

$$Z_N = \frac{Q_N}{\prod N_s! \Lambda_s^{N_s}} \quad (1.9)$$

donde Q_N define la integral de configuración del sistema y

$\Lambda_s^3 = \Lambda_{st}^3 \cdot \Lambda_{sr}$, siendo Λ_{st} la inversa de la función de partición traslacional, $\Lambda_{st} = (h^2/2\pi m_s kT)^{1/2}$, y Λ_{sr} una función relacionada con la función de partición rotacional, $\Lambda_{sr} = \frac{\text{sen } \theta}{Z_{sr}}$. La integral de configuración Q_N es obtenida por

$$Q_N = \int \exp \left\{ -U_N/kT \right\} d\{N\} \quad (1.10)$$

donde U_N es la energía potencial total del sistema y $d\{N\} = d1 \cdot d2 \dots dN$ representa el elemento de volumen configuracional. $\{i\} = \{\vec{R}_i, \Omega_i\}$ es el conjunto de coordenadas que determinan la localización del centro de masas y la orientación de la partícula i respecto a un origen arbitrario.

Ya que el cálculo de Q_N dada por la ecuación (1.10) no puede evaluarse analíticamente, excepto para algunos sistemas sencillos, el cálculo de las propiedades termodinámicas no puede realizarse de forma exacta a partir de la ecuación (1.8), por lo que se deben formular diferentes esquemas de aproximación. De éstos comentaremos los basados en la resolución de ecuaciones integrales⁷ y los métodos de perturbación¹¹.

1.3.1 FUNCIONES DE CORRELACION EN LA TEORIA DE FLUIDOS

En función de la energía potencial del sistema la mecánica

nica estadística⁶ da la distribución de probabilidad de las partículas en un sistema. Dicha probabilidad es proporcional al factor de Boltzmann, es decir a la función $\exp(-U_N/kT)$. De manera más precisa se define la probabilidad $P^{(h)}(h)$ de observar en el elemento de volumen $d\{h\}$ alrededor de $\{h\}$ al conjunto de moléculas $\{h\}$ formado por h_1 moléculas pertenecientes a la especie 1, h_2 a la 2, ..., y h_r a la especie r y en el cual se verifica $\sum h_s = h$, mediante la expresión

$$P^{(h)}(h) = \frac{\int \exp\{-U_N/kT\} d\{N-h\}}{Q_N} \quad (1.11)$$

Ahora bien, si las moléculas que pertenecen al conjunto $\{h\}$ pueden ser cualesquiera, es decir no están numeradas, la probabilidad será

$$P^{(h)}\{h\} = \prod_s \frac{N_s!}{(N_s - h_s)!} P^{(h)}(h)$$

y substituyendo $P^{(h)}(h)$ por su valor (1.11) resulta

$$P^{(h)}(h) = \prod_s \frac{N_s!}{(N_s - h_s)!} \frac{\int \exp\{-U_N/kT\} d\{N-h\}}{Q_N} \quad (1.12)$$

$\rho^{(h)}(h)$ define la función de distribución genérica. En el caso de que las moléculas no correlacionen entre sí, es decir, se encuentren distribuidas al azar,

$$\rho^{(h)}(h) = \prod_{s=1}^r \rho^{(n)}(h_s) \quad (1.13)$$

En un fluido isótropo y homogéneo la probabilidad de encontrar una molécula en la posición $\{m\}$ es independiente de ella misma, dependiendo ésta, exclusivamente, de la densidad media del

sistema. Si las coordenadas angulares están normalizadas a $\int d\Omega = 1$ podemos escribir que $\rho^{(1)}(1_s) = \rho_s$. De esta manera, la ecuación (1.13) se reduce a

$$\rho^{(h)}\{h\} = \prod_{s=1}^r \rho_s^{h_s} \quad (1.14)$$

Generalmente interesa conocer la desviación de una distribución respecto a una al azar, ó lo que es lo mismo, respecto a un sistema cuyas partículas no interaccionen. Por ésto, se define la función

$$g^{(h)}\{h\} = \frac{\rho^{(h)}\{h\}}{\prod_s \rho_s^{h_s}} \quad (1.15)$$

Para $h=2$ la función $g^{(h)}$ es conocida por función de distribución par, siendo representada por $g^{(2)}(1_i, 2_j) \equiv g_{ij}^{(2)}(1, 2)$ y dependiente de la distancia de separación entre los centros de masa moleculares y los ángulos de orientación de ambas moléculas respecto a la dirección del vector $(\vec{R}(1) - \vec{R}(2))$. Al aumentar la distancia de separación de las moléculas, disminuyen las correlaciones establecidas entre ellas, y $g^{(2)}$ se aproxima a la unidad. Si el potencial de interacción molecular tiene simetría esférica $g^{(2)}$ depende únicamente de la distancia de separación de los respectivos centros de masas y se la conoce por función de distribución radial $g(R_{12})$.

El papel de la función de distribución par en el desarrollo de la teoría de fluidos ha sido, desde un principio, muy importante. Con la ayuda de los métodos de difracción de rayos X, neutrones o electrones se puede obtener el valor de $g(R_{12})$ a partir de la transformada de Fourier del factor de estructura estático del fluido $S(k)$. El tratamiento de los diagramas de difracción de fluidos moleculares es más complejo²⁴, y no digamos cuando el

fluído es una mezcla. Por otro lado, conocida la función de distribución par de un sistema que interacciona con un potencial intermolecular determinado y a una temperatura y densidad dada, se pueden obtener sus propiedades termodinámicas. La ecuación que define la energía configuracional, es decir la contribución de las fuerzas intermoleculares a la energía interna del sistema, es

$$U = \frac{1}{2} \rho N \sum_i \sum_j x_i x_j \int g_{ij}(1,2) u_{ij}(1,2) d1 d2 \quad (1.16)$$

La ecuación de estado para un fluído isótropo se obtiene a partir de la ecuación de la presión o de la compresibilidad; para un fluído unicomponente la ecuación de la compresibilidad es definida por

$$\beta^{-1} \left(\frac{\partial \beta}{\partial \rho} \right)_{\nu, T} = 1 + \rho \int (g^{(n)}(1,2) - 1) d1 d2 \quad (1.17)$$

El resto de las propiedades termodinámicas se obtienen haciendo uso de las relaciones habituales de la termodinámica clásica.

Otro tipo de función de distribución, independiente de la orientación molecular, es la función de distribución par centro-centro (ó átomo-átomo) $g_{ij}^{\lambda\mu}(r)$ definida por

$$g_{ij}^{\lambda\mu}(r) = (\rho_i \rho_j)^{-1} \int \rho_{ij}^{(2)}(1,2) \delta(\vec{r}_i^{\lambda}(1)) \delta(\vec{r}_j^{\mu}(2) - \vec{r}) d1 d2 \quad (1.18)$$

donde $\vec{r}_i^{\lambda}(1)$ y $\vec{r}_j^{\mu}(2)$ son los vectores de posición de los centros λ y μ pertenecientes a las moléculas de las especies i y j , respectivamente, y $\delta(x)$ es la delta de Dirac. La ecuación (1.18) viene a definir $g_{ij}^{\lambda\mu}(r)$ como valor medio de la función de distribución molecular sobre todas las orientaciones de ambas moléculas

compatibles con la distancia de separación $|\vec{r}|$ de los centros λ y μ . Estas funciones nos dan información sobre la estructura del líquido, pues $4\pi r^2 g_{ij}^{(\lambda\mu)}(r)$ da la probabilidad de encontrar un centro λ perteneciente a una molécula de la especie i a una distancia r de un centro μ asociado a una molécula de la especie j .

1.3.2 APROXIMACION A LA TEORIA DE FLUIDOS A PARTIR DE ECUACIONES INTEGRALES

La función de distribución par $g_{ij}(1,2)$ y el potencial intermolecular par $\omega_{ij}(1,2)$ constituyen el punto de partida para calcular las propiedades de equilibrio en fluidos densos. Las ecuaciones (1.12) y (1.15) permiten evaluar $g_{ij}(1,2)$ a partir del potencial total del sistema. Sin embargo, en la práctica la evaluación numérica de la integral que define a la ecuación (1.12) es compleja y la función de distribución par sólo puede ser obtenida si se emplean ecuaciones integrales, las cuales son resueltas de forma aproximada. Con esta finalidad, y desde el punto de vista teórico, es útil definir la función de correlación total como

$$h_{ij}(1,2) = g_{ij}(1,2) - 1 \quad (1.19)$$

La función de correlación total da cuenta de las correlaciones netas establecidas entre un par de moléculas y define a su vez a la función de correlación directa molecular a partir de la generalización de la ecuación de Ornstein-Zernike (OZ)²⁵ para este tipo de sistemas

$$h_{ij}(1,2) = c_{ij}(1,2) + \sum_s \rho_s \int c_{is}(1,3) h_{sj}(3,2) d3 \quad (1.20)$$

De esta manera, las correlaciones netas de dos partículas son consideradas por la suma de un efecto directo establecido entre ambas, más uno indirecto en el que influyen el resto de las partículas del sistema y es expresado por la convolución de h_{ij} y c_{ij} . El interés de la ecuación integral de OZ reside en que puede ser resuelta sí, previamente, establecemos alguna relación aproximada entre h y c . Historicamente han sido propuestas diferentes aproximaciones. Aunque no proceden de una misma base de ideas, la formulación mediante diagramas de h_{ij} en función de la densidad permite encontrar una relación entre ellas. La más importante para nuestro trabajo es la correspondiente generalización de la aproximación de Percus-Yevick²⁶, establecida entre las funciones g y c ,

$$c(1,2) = g(1,2) [1 - \exp(\beta \omega(1,2))] \quad (1.21)$$

Al sustituir (1.21) en (1.20) se obtiene la ecuación integral de Percus-Yevick (PY). Fisicamente la aproximación de PY se basa en considerar el rango de definición de c similar al del potencial intermolecular ω . La ecuación de PY ha sido aplicada a moléculas diatómicas, cuyas interacciones moleculares están definidas mediante un potencial átomo-átomo rígido¹⁶ ó de Lennard-Jones²⁷.

1.3.3 METODOS DE PERTURBACION EN LA TEORIA DE FLUIDOS

Conocido el potencial de interacción ω los métodos de perturbación permiten calcular las propiedades de un fluido mediante un desarrollo de Taylor de éstas, en base a un fluido de referencia definido por un potencial ω_0 , y del cual se conocen de forma precisa sus propiedades.

La base de aplicación de estos métodos en el estudio del estado líquido reside en la naturaleza del potencial intermolecular. Este puede ser considerado por la suma de una contribución de corto alcance, y repulsiva, que permite asociar a la molécula a un núcleo rígido y una contribución atractiva de largo alcance¹⁰. Las fuerzas repulsivas son, en esencia, las que determinan las propiedades estructurales de los líquidos. Por ello, parece lógico que esta contribución represente de forma adecuada la aproximación de orden cero al sistema real. Las fuerzas de largo alcance, de carácter atractivo, contribuyen a la cohesión de las moléculas del líquido y tienen gran importancia al definir sus propiedades termodinámicas. Ya que no existe una teoría que de cuenta de manera precisa de las propiedades de un fluido con interacciones definidas por la contribución repulsiva de un potencial real, una nueva aproximación debe de introducirse. Los sistemas con potenciales de interacción fuertemente repulsivos se pueden asociar a fluidos moleculares rígidos, eligiendo de forma conveniente la geometría del núcleo rígido molecular. La ventaja de estos sistemas de referencia es que sus propiedades son conocidas con una buena precisión.

Los diferentes métodos de perturbación propuestos se diferencian en los criterios utilizados para descomponer el potencial intermolecular y para definir el sistema de referencia^{11, 28}. Dada la gran influencia de los errores que presenta el cálculo de la función de distribución de un fluido real sobre sus propiedades termodinámicas, los métodos de perturbación tienen la ventaja de poder prescindir de aquella en sus cálculos. Smith¹¹ y Barker y Henderson¹¹ han revisado ultimamente la utilización de estas técnicas en el estudio de los líquidos. A continuación, comentaremos las teorías desarrolladas por Barker y Henderson¹² y por Weeks, Chandler

y Andersen¹⁰ por su incidencia en nuestro trabajo.

En 1967 Barker y Henderson¹² sugerían que los errores de las teorías de perturbaciones elaboradas hasta entonces al estudiar el comportamiento de un fluido simple a bajas temperaturas, procedían de un tratamiento incorrecto de la derivada del potencial repulsivo, con la consiguiente repercusión en la elección del diámetro de esferas rígidas del sistema de referencia²⁸. Con estas ideas desarrollaron una nueva teoría, que en principio no venía afectada por los errores anteriores. Definían el potencial del sistema $\omega(R)$ mediante una nueva función $v(d, \sigma, \alpha, \gamma, R)$ definida por

$$v(d, \sigma, \alpha, \gamma, R) = \begin{cases} \omega\left(d + \frac{R-d}{\alpha}\right) & d + \frac{R-d}{\alpha} < \sigma \\ 0 & \sigma < d + \frac{R-d}{\alpha} < d + \frac{\sigma-d}{\alpha} \\ \gamma \omega(R) & \sigma < R \end{cases} \quad (1.22)$$

Para $\alpha=\gamma=0$ $v(r)$ se reduce al potencial de esferas rígidas de diámetro d y para $\alpha=\gamma=1$ reproduce el potencial real $\omega(R)$. El parámetro α varía la derivada del potencial modificado $v(R)$ en la región repulsiva y el parámetro γ la profundidad del pozo atractivo (Figura 1.1).

El método de perturbaciones propuesto se basa en expresar la energía libre de Helmholtz mediante un desarrollo de Taylor en potencias de los parámetros α y γ en torno al punto $\alpha=\gamma=0$, el cual define un fluido de esferas rígidas. De este modo

$$\Delta(\alpha, \gamma) = \Delta_0(0, 0) + \alpha \left(\frac{\partial \Delta}{\partial \alpha} \right)_{\alpha=\gamma=0} + \gamma \left(\frac{\partial \Delta}{\partial \gamma} \right)_{\alpha=\gamma=0} + \dots \quad (1.23)$$

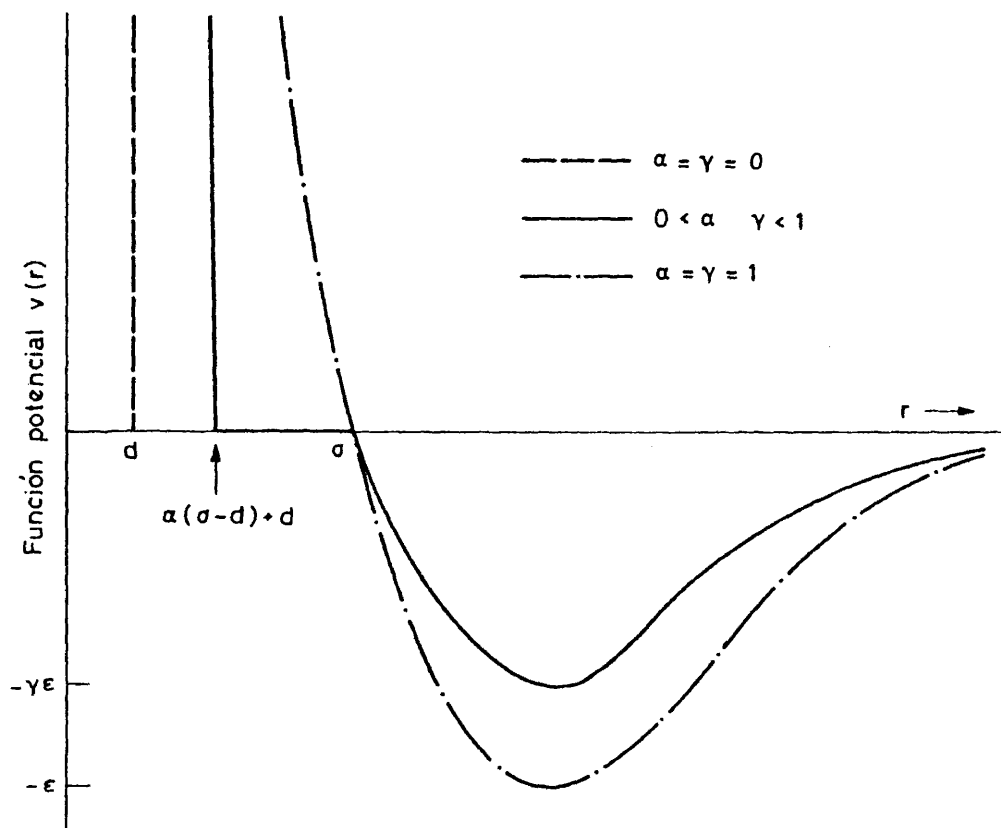


FIG. 1.1

Se puede comprobar como cuando $\alpha=\gamma=1$ la expresión anterior define la energía libre del sistema real. La convergencia de la serie está asegurada si $\omega(R)$ representa a un potencial fuertemente repulsivo en la zona de interacción $R<\sigma$ y es poco profundo en la zona atractiva. El parámetro σ viene definido por la condición $\omega(\sigma)=0$. Si, únicamente, se toman los términos de primer orden en la expresión (1.23) y se efectúan las derivadas, se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{A-A_0}{NKT} = & -2\pi\rho d^2 g^0(d) \left[d - \int_0^\sigma \{1 - \exp(-\beta\omega(z))\} dz \right] \\ & + 2\pi\rho\beta \int_\sigma^\infty g^0(R) \omega(R) R^2 dR \end{aligned} \quad (1.24)$$

donde A_0 y g^0 son la energía libre y la función de distribución par del sistema de referencia. El parámetro d viene definido por la relación

$$d = \int_0^\sigma [1 - \exp\{-\beta\omega(z)\}] dz \quad (1.25)$$

La elección del parámetro d por (1.25) anula la primera derivada de A respecto al parámetro α . Además, el diámetro de esferas rígidas del sistema de referencia depende de la temperatura, disminuyendo así, al aumentar la temperatura (Figura 1.2); lo cual, está de acuerdo con el aumento de la energía cinética de las moléculas y con ello del grado de penetración de éstas. A las temperaturas características del estado líquido la no consideración de los términos de perturbación de segundo orden o superiores no conducen a grandes errores. La ecuación de estado de un fluido cuyas moléculas interaccionan mediante un potencial de Lennard-Jones viene recogida en la Tabla 1.1. En ella, se puede comprobar la buena concordancia que presentan los resultados obtenidos por la teoría de

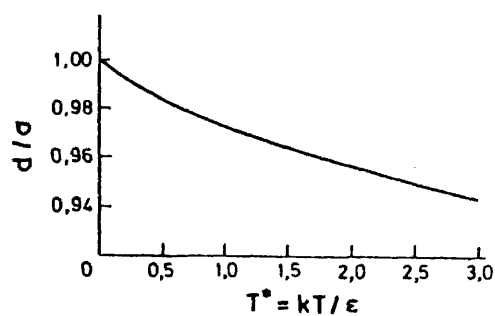


FIG. 1.2

Barker y Henderson con los dados por otras teorías y con los de simulación.

TABLA 1.1

VALORES DE PV/NkT PARA EL POTENCIAL LJ (12,6)^{11a}

kT/ϵ	$\rho\sigma^3$	Simul.	BH1	BH2	Var.	WCA
1.35	0.10	0.72	0.77	0.74	0.78	0.77
	0.50	0.30	0.29	0.27	0.39	0.18
	0.85	3.37	3.36	3.36	3.92	4.24
1.00	0.85	2.27	2.30	2.25	2.90	3.32
0.72	0.85	0.40	0.50	0.25	1.05	0.43

Algunos años más tarde, Weeks, Chandler y Andersen¹⁰ proponían una nueva teoría de perturbaciones (teoría WCA) basada en la siguiente división del potencial

$$\omega(R) = \omega_0(R) + \omega_1(R) \quad (1.26)$$

donde

$$\omega_o(R) = \omega(R) + \epsilon \quad R < r_m$$

$$= 0 \quad R > r_m$$

$$\omega_1(R) = -\epsilon \quad R < r_m$$

$$= \omega(R) \quad R > r_m$$

y r_m es la distancia de separación entre las moléculas a la cual se verifica $\omega(r_m) = -\epsilon$. La teoría de WCA define el diámetro de las esferas que forman el sistema de referencia en función de la densidad y la temperatura. La amplia coincidencia de sus resultados con los de simulación (Tabla 1.1) confirman lo apropiado de la división del potencial dada por las relaciones (1.26).

Las teorías de perturbación descritas son generalizables a sistemas multicomponentes. Leonard, Barker y Henderson¹³ (LBH) aplicaron la teoría de BH a fluidos simples multicomponentes. De dos posibles elecciones para el sistema de referencia, la más interesante para nosotros es el formado por una mezcla de esferas rígidas. Así, la energía libre de Helmholtz de una mezcla binaria viene expresada en primer orden de aproximación por

$$\begin{aligned} \frac{A - A_o}{NKT} = 2\pi\rho \sum_{ij} x_i x_j \left\{ d_{ij}^2 g_{ij}^o(d_{ij}) \left[\int_0^{\sigma_{ij}} \{1 - \exp(-\beta \omega_{ij}(z))\} dz - d_{ij} \right] + \right. \\ \left. + \beta \int_{\sigma_{ij}}^{\infty} \omega_{ij}(R) g_{ij}^o(R) R^2 dR \right\} \end{aligned} \quad (1.27)$$

donde A_0 y g_{ij}^0 denotan la energía libre y la función de distribución de una mezcla de esferas rígidas, respectivamente. El menor conocimiento de las propiedades de las mezclas de esferas rígidas no aditivas²⁹, aconseja emplear mezclas aditivas como sistema de referencia. En éstas el parámetro de interacción mixto d_{ij} , $i \neq j$, viene definido por

$$d_{ij} = \frac{1}{2} (d_{ii} + d_{jj}) \quad (1.28)$$

Esta es la razón, por la que para los sistemas multicomponentes no se anulen las derivadas respecto al parámetro mixto α_{ij} , $i \neq j$. Aunque la contribución de estos términos sea escasa al valor total de las propiedades termodinámicas, adquiere una gran importancia al calcular las propiedades de mezcla¹. Los progresos realizados en el conocimiento del sistema de referencia realizados en estos últimos años ha dado lugar a mejorar considerablemente los resultados de las teorías de perturbación de BH y de LBH¹⁴.

Los métodos de perturbación utilizados en el estudio de los líquidos simples, también, son generalizables a líquidos moleculares. Para estos sistemas la anisotropía de las fuerzas de interacción proceden fundamentalmente de la forma del núcleo molecular (fuerzas repulsivas de corto alcance) y de las interacciones multipolares (fuerzas atractivas de largo alcance). Para potenciales pares fuertemente anisótropos el sistema de referencia esférico no es aconsejable, pues dificulta la convergencia de los desarrollos de perturbación. La introducción de sistemas de referencia no esféricos ha sido realizada por Boublik y col.²⁰ para el potencial molecular de Kihara y por Lombardero y Abascal²² para un fluido molecular, cuyas interacciones vienen definidas por el potencial

ISM. Estos autores, tomando como base la teoría de BH, han desarrollado la energía libre A , en primer orden de aproximación, obteniendo el siguiente resultado

$$\frac{A-A_0}{NKT} = 2\eta\beta\rho \sum_{\lambda,\mu}^n \sum_{\lambda',\mu'}^n \int_0^\infty g^{\lambda\mu}(r) u^{\lambda\mu}(r) r^2 dr \quad (1.29)$$

donde A_0 es la energía libre de un fluido ISM, formado por esferas rígidas fusionadas, y con un potencial de interacción centro-centro rígido dado por

$$u_0^{\lambda\mu}(r) = \begin{cases} \infty & r < d^{\lambda\mu} \\ 0 & r > d^{\lambda\mu} \end{cases} \quad (1.30)$$

$g^{\lambda\mu}(r)$ es la función de distribución centro-centro del sistema de referencia, $u^{\lambda\mu}(r)$ es el potencial centro-centro del sistema real y el sumatorio implica a todas las interacciones pares centro-centro establecidas entre moléculas diferentes. El parámetro d que define el potencial del sistema de referencia viene dado por una expresión similar a (1.25). Los resultados obtenidos por esta teoría para un fluido molecular diatómico ofrecen una concordancia aceptable con los experimentales y con los obtenidos por dinámica molecular²².

CAPITULO II

TEORIA DE PERTURBACIONES PARA MEZCLAS DE FLUIDOS POLIATOMICOS

2.1 INTRODUCCION

En este capítulo se desarrolla una teoría de perturbaciones para un fluido molecular multicomponente. Esta representa la generalización simultánea de las teorías de Leonard, Barker y Henderson¹³ (LBH) y de Lombardero y Abascal²² (LA) para un fluido ISM²¹ multicomponente. Básicamente, la teoría se centra en obtener una expresión para la energía libre de Helmholtz del sistema, mediante un desarrollo de Taylor de ésta, en torno a las propiedades de un fluido de referencia. Logicamente, una vez calculada esta propiedad, el resto de las propiedades termodinámicas se pueden obtener haciendo uso, simplemente, de las relaciones de la termodinámica clásica.

El desarrollo de la teoría se ha realizado para una mezcla binaria (los resultados finales son fácilmente generalizables a un sistema de n-componentes) formada por N_1 moléculas pertenecientes a la especie 1 y N_2 a la especie 2. El fluido ocupa un volumen V y se encuentra en equilibrio a una temperatura T .

2.2 POTENCIAL INTERMOLECULAR

El potencial total del sistema puede ser aproximado por la suma de los diferentes potenciales pares moleculares

$$U_N(1,2,\dots,N) = \sum_{m < n}^N \omega_{ij}(m,n) \quad (2.1)$$

donde m y n denotan el conjunto de coordenadas que definen el vector posición del centro de masas molecular, \vec{R} , y las de orientación, Ω , de moléculas que pertenecen a las especies i y j , respectivamente. En una mezcla binaria existen tres tipos de interacciones, que en lo sucesivo, nosotros las denotaremos por los subíndices 11, 12 y 22. De acuerdo con esto, el potencial total par se puede escribir como

$$U_N(1,2,\dots,N) = U_{11}(1,2,\dots,N_1) + U_{12}(1,2,\dots,N) + U_{22}(1,2,\dots,N_2) \quad (2.2)$$

donde U_{ii} denota la contribución de las $\frac{1}{2}N_i(N_i-1)$ pares de moléculas que pertenecen a la especie i y U_{ij} ($i \neq j$) los $N_i N_j$ pares que pertenecen a moléculas de especies diferentes.

El potencial par molecular empleado en nuestra teoría es el definido por el modelo de centros de interacción²¹ (ISM). En un sistema multicomponente el potencial par queda definido por

$$\omega_{ij}(m,n) = \sum_{\lambda=1}^{n_i} \sum_{\mu=1}^{n_j} u_{ij}^{\lambda\mu} (|\vec{r}_i^{\lambda} - \vec{r}_j^{\mu}|) \quad (2.3)$$

donde n_k ($k=1,2$) es el número de centros que forman una molécula de la especie k y $u_{ij}^{\lambda\mu} (|\vec{r}_i^{\lambda} - \vec{r}_j^{\mu}|)$ es el potencial de interacción del centro λ de una molécula perteneciente a la especie i y μ de la especie j .

tuada en la posición m , con el centro μ de una molécula pertenece a la especie j y situada en la posición n . $\vec{r}_i^\lambda = \vec{R}_i^\lambda + \vec{l}_i^\lambda$ es el vector que fija la posición del centro λ , y viene determinado por \vec{R}_i^λ , vector posición del centro de masas molecular, y por \vec{l}_i^λ , vector que une el centro de masas con el centro λ de la misma molécula. El vector \vec{l}_i^λ depende de las coordenadas de orientación (definidas usualmente por los ángulos de Euler).

Las interacciones entre átomos pueden ser descritas mediante un potencial de Lennard-Jones

$$u_{ij}^{\lambda\mu}(r) = 4\epsilon_{ij}^{\lambda\mu} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}^{\lambda\mu}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}^{\lambda\mu}}{r} \right)^6 \right] \quad (2.4)$$

$\epsilon_{ij}^{\lambda\mu}$ y $\sigma_{ij}^{\lambda\mu}$ denotan los parámetros de Lennard-Jones que definen las interacciones entre los átomos λ y μ pertenecientes a las moléculas de las especies i y j , respectivamente. Los parámetros que definen las interacciones entre átomos pertenecientes a moléculas de especies diferentes son obtenidos mediante las reglas de combinación de Lorentz y Berthelot, en las cuales se pueden introducir parámetros de corrección, ajustados, previamente, a las propiedades experimentales³.

Como es tradicional en los desarrollos de perturbación de Barker-Henderson, conviene expresar el potencial par átomo-átomo $u_{ij}^{\lambda\mu}(r)$ mediante la funcional $v_{ij}^{\lambda\mu}(d_{ij}^{\lambda\mu}, \sigma_{ij}^{\lambda\mu}, \alpha_{ij}^{\lambda\mu}, \gamma_{ij}^{\lambda\mu}, r)$ definida en (1.22) (Figura 1.1). Recordemos que el parámetro $\sigma_{ij}^{\lambda\mu}$ es definido por la condición $u_{ij}^{\lambda\mu}(\sigma_{ij}^{\lambda\mu}) = 0$, que si $\alpha_{ij}^{\lambda\mu} = \gamma_{ij}^{\lambda\mu} = 0$ el potencial átomo-átomo es el de esferas rígidas de diámetro $d_{ij}^{\lambda\mu}$, y que cuando $\alpha_{ij}^{\lambda\mu} = \gamma_{ij}^{\lambda\mu} = 1$, la función $v_{ij}^{\lambda\mu}$ se transforma en el potencial real.

2.3 DESARROLLO DE PERTURBACIONES DE LA FUNCION HELMHOLTZ

La energía libre de Helmholtz de una mezcla viene dada por la expresión (1.8)

$$A = -\kappa T L Q_N + \text{términos que no dependen de la densidad} \quad (2.5)$$

donde $\beta = (\kappa T)^{-1}$ y k es la constante de Boltzmann. El primer sumando de la ecuación constituye la energía libre configuracional, dependiente de las interacciones moleculares del sistema a través de la integral de configuración Q_N (1.10). Empleando la metodología de Lombardero y Abascal²² se desarrollara la función Helmholtz mediante una serie de Taylor en términos de $\{\alpha\}$ y $\{\gamma\}$ (las llaves denotan los conjuntos de parámetros $\alpha_{ij}^{\lambda\mu}$ y $\gamma_{ij}^{\lambda\mu}$, respectivamente)

$$\begin{aligned} A(\alpha, \gamma) = & A(0, 0) + \sum_{\lambda=1}^{n_1} \sum_{\mu=1}^{n_1} \left[\frac{\partial A(\alpha, \gamma)}{\partial \alpha_{11}^{\lambda\mu}} \right]_0 \alpha_{11}^{\lambda\mu} + \sum_{\lambda=1}^{n_2} \sum_{\mu=1}^{n_2} \left[\frac{\partial A(\alpha, \gamma)}{\partial \alpha_{22}^{\lambda\mu}} \right]_0 \alpha_{22}^{\lambda\mu} + \\ & + \sum_{\lambda=1}^{n_1} \sum_{\mu=1}^{n_2} \left[\frac{\partial A(\alpha, \gamma)}{\partial \alpha_{12}^{\lambda\mu}} \right]_0 \alpha_{12}^{\lambda\mu} + \sum_{\lambda=1}^{n_1} \sum_{\mu=1}^{n_1} \left[\frac{\partial A(\alpha, \gamma)}{\partial \gamma_{11}^{\lambda\mu}} \right]_0 \gamma_{11}^{\lambda\mu} + \\ & + \sum_{\lambda=1}^{n_2} \sum_{\mu=1}^{n_2} \left[\frac{\partial A(\alpha, \gamma)}{\partial \gamma_{22}^{\lambda\mu}} \right]_0 \gamma_{22}^{\lambda\mu} + \sum_{\lambda=1}^{n_1} \sum_{\mu=1}^{n_2} \left[\frac{\partial A(\alpha, \gamma)}{\partial \gamma_{12}^{\lambda\mu}} \right]_0 \gamma_{12}^{\lambda\mu} + \\ & + \text{términos de orden superior en } \{\alpha, \gamma\} \end{aligned} \quad (2.6)$$

$\{\alpha\}$ y $\{\gamma\}$ definen el tipo de potencial establecido entre los centros de moléculas diferentes, a través del potencial generalizado $v_{ij}^{\lambda\mu}$ (1.22). El desarrollo (2.6) parte del punto $\{\alpha\} = \{\gamma\} = 0$, correspondiente a las condiciones de definición del sistema de referencia: un fluido multicomponente, cuyas moléculas están formadas por centros rígidos fusionados. Ya que la contribución configuracional a A es la única que depende de las interacciones moleculares, las

derivadas que definen la ecuación (2.6) se pueden obtener, teniendo en cuenta que

$$A^c = -kT L Q_N = -kT L \left\{ \int \exp(-\beta U_N) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \right\} \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial A(\alpha, \mathbf{r})}{\partial \alpha} = -kT \frac{\partial L Q_N(\alpha, \mathbf{r})}{\partial \alpha} \quad (\alpha = \alpha, \delta) \quad (2.8)$$

Si sustituimos (2.8) en (2.6), y retenemos los términos de primer orden en el desarrollo, la energía libre de Helmholtz del sistema real, asociada al valor de los parámetros $\{\alpha\} = \{\gamma\} = 1$, vendrá dada por

$$\begin{aligned} A - A_0 = & -kT \sum_{\lambda} \sum_{\mu}^{n_{\lambda} n_{\mu}} \left\{ \left[\frac{\partial L Q_N}{\partial d_{\lambda\mu}^{\lambda\mu}} \right]_0 + \left[\frac{\partial L Q_N}{\partial r_{\lambda\mu}^{\lambda\mu}} \right]_0 \right\} \\ & -kT \sum_{\lambda} \sum_{\mu}^{n_{\lambda} n_{\mu}} \left\{ \left[\frac{\partial L Q_N}{\partial d_{\lambda\mu}^{\lambda\mu}} \right]_0 + \left[\frac{\partial L Q_N}{\partial r_{\lambda\mu}^{\lambda\mu}} \right]_0 \right\} \\ & -kT \sum_{\lambda} \sum_{\mu}^{n_{\lambda} n_{\mu}} \left\{ \left[\frac{\partial L Q_N}{\partial d_{\lambda\mu}^{\lambda\mu}} \right]_0 + \left[\frac{\partial L Q_N}{\partial r_{\lambda\mu}^{\lambda\mu}} \right]_0 \right\} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Antes de que pasemos a definir las diferentes derivadas parciales que contiene la ecuación (2.9), es conveniente definir la función potencial $v_{ij}^{\lambda\mu}$ en términos de la funcional

$$\begin{aligned} \exp[-\beta v_{ij}^{\lambda\mu}(r)] = & [1 - H(d_{ij}^{\lambda\mu} + \frac{r - d_{ij}^{\lambda\mu}}{a_{ij}^{\lambda\mu}} - \sigma_{ij}^{\lambda\mu})] \times \exp\{-\beta u_{ij}^{\lambda\mu}(d_{ij}^{\lambda\mu} + \frac{r - d_{ij}^{\lambda\mu}}{a_{ij}^{\lambda\mu}} - \sigma_{ij}^{\lambda\mu})\} \\ & + H(d_{ij}^{\lambda\mu} + \frac{r - d_{ij}^{\lambda\mu}}{a_{ij}^{\lambda\mu}} - \sigma_{ij}^{\lambda\mu}) + \\ & + H(r - \sigma_{ij}^{\lambda\mu}) \times [\exp\{-\beta u_{ij}^{\lambda\mu}(r)\} - 1] \end{aligned} \quad (2.10)$$

donde $H(x)$ es la función paso de Heaviside, definida mediante

$$H(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ 1 & x > 0 \end{cases} \quad (2.11)$$

La derivada de la función $H(x)$ es la delta de Dirac $\delta(x)$. Puede comprobarse como la ecuación (2.10) implica a la ecuación (1.22). Esta nueva definición facilitará, enormemente, la derivación e integración de la exponencial de la función potencial.

2.3.1 OBTENCION DE $\left. \frac{\partial L Q_N}{\partial \alpha} \right|_0$ ($\alpha = \alpha_{ij}^{\lambda \mu}$)

Las ecuaciones (2.7) y (2.8) permiten escribir para las interacciones entre átomos de moléculas que pertenecen a la misma especie la relación

$$\frac{\partial L Q_N}{\partial \alpha_{ii}^{\lambda \mu}} = \frac{1}{Q_N} \int \frac{\partial \exp(-\beta U_N)}{\partial \alpha_{ii}^{\lambda \mu}} d1 d2 \dots dN \quad (2.12)$$

Teniendo en cuenta la contribución de los diferentes pares de especies moleculares a la energía potencial total del sistema U_N (2.2) se verifica

$$\frac{\partial \exp(-\beta U_N)}{\partial \alpha_{ii}^{\lambda \mu}} = -\beta \exp(-\beta U_N) \sum_{[ii]} \left(\frac{\partial \omega_{ii}}{\partial \alpha_{ii}^{\lambda \mu}} \right)$$

sustituyendo este resultado en (2.12), obtenemos

$$\frac{\partial L Q_N}{\partial \alpha_{ii}^{\lambda \mu}} = -\frac{\beta}{Q_N} \sum_{[ii]} \int \exp(-\beta U_N) \left[\frac{\partial \omega_{ii}}{\partial \alpha_{ii}^{\lambda \mu}} \right] d1 d2 \dots dN \quad (2.13)$$

Los $\frac{1}{2} N_i (N_i - 1)$ sumandos que contiene el sumatorio son equivalentes, por lo que

$$\frac{\partial L Q_N}{\partial \alpha_{ii}^{\lambda\mu}} = -\frac{1}{2} N_i (N_i - 1) \frac{\beta}{Q_N} \int \exp(-\beta U_N) \left[\frac{\partial \omega_{ii}}{\partial \alpha_{ii}^{\lambda\mu}} \right] d1 d2 \dots dN \quad (2.14)$$

Por otro lado, teniendo en cuenta (2.3) y (1.22) se cumple que

$$\begin{aligned} \frac{\partial \omega_{ii}(m,n)}{\partial \alpha_{ii}^{\lambda\mu}} &= \frac{\partial v_{ii}^{\lambda\mu}(r)}{\partial \alpha_{ii}^{\lambda\mu}} = \frac{\partial v_{ii}^{\lambda\mu}(|r_i^{\lambda}(m) - r_i^{\mu}(n)|)}{\partial \alpha_{ii}^{\lambda\mu}} = \\ &= \iint \left[\frac{\partial v_{ii}^{\lambda\mu}(|r - r'|)}{\partial \alpha_{ii}^{\lambda\mu}} \right] \delta(\vec{r}_i^{\lambda} - \vec{r}) \delta(\vec{r}_i^{\mu} - \vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \end{aligned} \quad (2.15)$$

donde \vec{r} y \vec{r}' representan los vectores de posición de los centros λ y μ que pertenecen a moléculas diferentes de la especie i , $\delta(x)$ es la delta de Dirac y r es el módulo del vector diferencia de las posiciones de los centros atómicos $r = |\vec{r} - \vec{r}'|$. Ya que la derivada de la función potencial puede ser escrita como

$$\frac{\partial v_{ii}^{\lambda\mu}}{\partial \alpha_{ii}^{\lambda\mu}} = -\frac{1}{\beta} \exp(\beta v_{ii}^{\lambda\mu}) \left[\frac{\partial \exp(-\beta v_{ii}^{\lambda\mu})}{\partial \alpha_{ii}^{\lambda\mu}} \right]$$

Aplicando este resultado a (2.15), se obtiene

$$\begin{aligned} -\beta \frac{\partial \omega_{ii}}{\partial \alpha_{ii}^{\lambda\mu}} &= \iint \exp(\beta v_{ii}^{\lambda\mu}(r)) \left[\frac{\partial \exp(-\beta v_{ii}^{\lambda\mu}(r))}{\partial \alpha_{ii}^{\lambda\mu}} \right] \times \\ &\times \delta(\vec{R}_i + \vec{l}_i^{\lambda} - \vec{r}) \delta(\vec{R}_i + \vec{l}_i^{\mu} - \vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \end{aligned} \quad (2.16)$$

Sustituyendo la anterior expresión en (2.14) resulta

$$\begin{aligned} \frac{\partial L Q_N}{\partial \alpha_{ii}^{\lambda\mu}} &= \frac{1}{2} N_i (N_i - 1) \int \exp(-\beta U_N) \left\{ \iint \exp(\beta v_{ii}^{\lambda\mu}(r)) \times \right. \\ &\times \left. \left[\frac{\partial \exp(-\beta v_{ii}^{\lambda\mu}(r))}{\partial \alpha_{ii}^{\lambda\mu}} \right] \delta(\vec{R}_i + \vec{l}_i^{\lambda} - \vec{r}) \delta(\vec{R}_i + \vec{l}_i^{\mu} - \vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \right\} d1 \dots dN \end{aligned} \quad (2.17)$$

Las definiciones dadas en el capítulo anterior (1.12) y (1.18) nos permiten definir a las funciones de distribución átomo-átomo por la relación

$$\rho_i^2 g_{ii}^{\lambda\mu}(r) = \frac{N_i(N_i-1)}{Q_N} \int \exp\{-\beta U_N\} \delta(\vec{R}_i(1) \cdot \vec{l}_i'(1) - \vec{r}) \times$$

$$\times \delta(\vec{R}_i(2) \cdot \vec{l}_i'(2) - \vec{r}) d1 d2 \dots dN \quad (2.18)$$

donde ρ_i caracteriza la densidad numérica de partículas de la especie i , $\rho_i = N_i/V$. La definición dada en (2.18) hace posible reformular la ecuación (2.17) de forma más sencilla, resultando, si se utilizan coordenadas polares y se integra sobre las variables angulares, que

$$\frac{\partial \ln Q_N}{\partial \alpha_{ii}^{\lambda\mu}} = 2\pi N \rho x_i^2 \int_0^\infty \left[\frac{\partial \exp(-\beta v_{ii}^{\lambda\mu}(r))}{\partial \alpha_{ii}^{\lambda\mu}} \right] \times$$

$$\times \left[\exp(\beta v_{ii}^{\lambda\mu}(r)) g_{ii}^{\lambda\mu}(r) \right] r^2 dr \quad (2.19)$$

donde $\rho = N/V$ es la densidad numérica total de moléculas del sistema y x_i es la fracción molecular del componente i .

El cálculo de la derivada $\frac{\partial \exp(-\beta v(r))}{\partial \alpha}$ se verá facilitado con el cambio de variable

$$z = d + \frac{r-d}{\alpha} \quad (2.20)$$

En (2.20) se han suprimido los subíndices y superíndices con el fin de facilitar la notación. Si se sustituye (2.20) en (2.10), obtenemos, tras derivar

$$\frac{\partial \exp(-\beta V(r))}{\partial \alpha} = \left(\frac{r-d}{\alpha^2} \right) \delta(z-d) \left[\exp(-\beta u(z)) - 1 \right] + \\ + \beta \left(\frac{r-d}{\alpha^2} \right) \exp(-\beta u(z)) \frac{\partial u(z-d)}{\partial z} \left[1 - H(z-d) \right]$$

donde la delta de Dirac, $\delta(x)$, procede de la derivación de la función paso de Heaviside. Sustituyendo este resultado en (2.19) y realizando, al mismo tiempo, el cambio de variable (2.20)

$$z = d + \frac{r-d}{\alpha}$$

$$z = \alpha = d \left(1 - \frac{1}{\alpha} \right) \quad \text{si} \quad r = 0$$

$$z = \infty \quad \text{si} \quad r = \infty$$

$$r = d + \alpha(z-d) \quad dr = \alpha dz$$

queda, en definitiva, y de forma generalizada

$$\frac{\partial L_{QN}}{\partial \alpha} = 2\pi \rho N \left[(\sigma-d) \exp(-\beta u(\sigma)) - (\sigma-d) \right] \delta^2 \exp(\beta V(\delta)) g(\delta) - \\ - 2\pi \rho N \int_0^\sigma (z-d) \left[\frac{\partial \exp(-\beta u(z))}{\partial z} \right] \exp(\beta V(r)) g(r) \delta^2 dz \quad (2.21)$$

donde δ es la función $\delta = d + \alpha(\sigma-d)$.

El desarrollo de Taylor de la energía libre de Helmholtz exige conocer el valor de (2.21) cuando el conjunto de parámetros que definen el potencial de perturbación átomo-átomo son nulos $(\alpha) = (\gamma) = 0$. En estas condiciones, se cumple $\delta = d$, siendo d el diámetro de esferas rígidas del potencial átomo-átomo del sistema de referencia. Además, también se cumple

$$v(r) = \begin{cases} \infty & r < d \\ 0 & r > d \end{cases}$$

y por lo tanto, $\lim_{\delta \rightarrow 0} v(\delta_+) = 0$, donde δ_+ indica el límite por la derecha en el punto $r = \delta$. Sustituyendo estas relaciones en (2.21) y particularizando en el parámetro $\alpha_{ii}^{\lambda\mu}$ se puede escribir

$$\left. \frac{\partial L_{QN}}{\partial \alpha_{ii}^{\lambda\mu}} \right|_0 = 2\pi N \rho x_i^2 d_{ii}^{\lambda\mu} g_{ii}^{\lambda\mu}(d_{ii}^{\lambda\mu}) \left[d_{ii}^{\lambda\mu} - \int_0^{\sigma_{ii}^{\lambda\mu}} \{1 - \exp(-\beta u_{ii}^{\lambda\mu}(z))\} dz \right] \quad (2.22)$$

siendo $g_{ii}^{\lambda\mu}$ la función de distribución átomo-átomo del sistema de referencia.

Cuando el parámetro α se particulariza a interacciones de centros pertenecientes a especies diferentes se modifica ligeramente la ecuación (2.22). En primer lugar, el número de pares de moléculas ij viene definido por el producto $N_i N_j$. En segundo lugar, la función de distribución átomo-átomo viene expresada por

$$g_{ij}^{\lambda\mu}(r) = \frac{N_i N_j}{\rho_i \rho_j} \times \frac{1}{Q_N} \int \exp(-\beta U_N) \times \\ \times \delta(\vec{R}_i(1) + \vec{l}_i(1) - \vec{r}) \delta(\vec{R}_j(2) + \vec{l}_j(2) - \vec{r}) d1 d2 \dots dN \quad (2.23)$$

Siguiendo un proceso análogo al utilizado en la derivada anterior, obtenemos

$$\left. \frac{\partial L_{QN}}{\partial \alpha_{ij}^{\lambda\mu}} \right|_0 = 4\pi N \rho x_i x_j d_{ij}^{\lambda\mu} g_{ij}^{\lambda\mu}(d_{ij}^{\lambda\mu}) \left[d_{ij}^{\lambda\mu} - \int_0^{\sigma_{ij}^{\lambda\mu}} \{1 - \exp(-\beta u_{ij}^{\lambda\mu}(z))\} dz \right] \quad (2.24)$$

Las dos derivadas anteriores pueden ser agrupadas, finalmente, en una expresión general

$$\frac{1}{v_{ij}} \frac{\partial L Q_N}{\partial \alpha_{ij}^{\lambda\mu}} = 2\pi N \rho x_i x_j (d_{ij}^{\lambda\mu})^2 g_{ij}^{\lambda\mu}(d_{ij}^{\lambda\mu}) [d_{ij}^{\lambda\mu} - \delta_{ij}^{\lambda\mu}] \quad (2.25)$$

donde

$$\delta_{ij}^{\lambda\mu} = \int_0^{\sigma_{ij}^{\lambda\mu}} \{1 - \exp(-\beta u_{ij}^{\lambda\mu}(s))\} ds \quad (2.26)$$

y

$$v_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 2 & \text{si } i \neq j \end{cases} \quad (2.27)$$

2.3.2 OBTENCION DE $\frac{\partial L Q_N}{\partial \gamma} \Big|_0$ ($\gamma = \gamma_{ij}^{\lambda\mu}$)

La derivada parcial de Q_N respecto al parámetro γ conduce a una expresión similar a la obtenida anteriormente para el α

(2.19)

$$\begin{aligned} \frac{1}{v_{ij}} \left(\frac{\partial L Q_N}{\partial \gamma_{ij}^{\lambda\mu}} \right) &= 2\pi N \rho x_i x_j \int_0^\infty \frac{\partial (\exp(-\beta v_{ij}^{\lambda\mu}(r)))}{\partial \gamma_{ij}^{\lambda\mu}} \times \\ &\times [\exp(\beta v_{ij}^{\lambda\mu}(r)) g_{ij}^{\lambda\mu}(r)] r^2 dr \end{aligned} \quad (2.28)$$

Los parámetros y variables que nos aparecen en (2.28) tienen el mismo significado que el de las expresiones anteriores. El valor de la derivada en el segundo miembro, empleando la notación generalizada, viene dado por

$$\frac{\partial \exp(-\beta v(r))}{\partial \gamma} = -\beta H(r-\sigma) u(r) \exp(-\beta u(r))$$

Sustituyendo este resultado en (2.28), nos queda

$$\frac{1}{\nu_{ij}} \left(\frac{\partial L Q_N}{\partial \epsilon_{ij}^{\lambda\mu}} \right) = -2\beta n N x_i x_j \int \left[H(r - \sigma_{ij}^{\lambda\mu}) u_{ij}^{\lambda\mu}(r) \exp(-\beta \epsilon_{ij}^{\lambda\mu} u_{ij}^{\lambda\mu}(r)) \right] \times \\ \times \left[\exp(\beta v_{ij}^{\lambda\mu}(r)) g_{ij}^{\lambda\mu}(r) \right] r^2 dr$$

Si particularizamos el valor de la derivada al punto $\{\alpha\} = \{\gamma\} = 0$ se obtiene, en definitiva

$$\left. \frac{1}{\nu_{ij}} \frac{\partial L Q_N}{\partial \epsilon_{ij}^{\lambda\mu}} \right|_0 = -2n N x_i x_j \beta \rho \int_{\sigma_{ij}^{\lambda\mu}}^{\infty} u_{ij}^{\lambda\mu}(r) g_{ij}^{\lambda\mu}(r) r^2 dr \quad (2.29)$$

2.4 FUNCION HELMHOLTZ EN DESARROLLO DE PERTURBACIONES DE PRIMER ORDEN

Los resultados de la sección anterior permiten obtener la energía libre de Helmholtz de un fluido multicomponente, formado por moléculas que interaccionan mediante potenciales atómicos, por medio de un desarrollo de perturbaciones de primer orden a partir de un sistema de referencia rígido. En definitiva, si formulamos la ecuación (2.9) como

$$A - A_0 = -kT \sum_i \sum_j \left\{ \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \left[\frac{1}{\nu_{ij}} \left(\frac{\partial L Q_N}{\partial \epsilon_{ij}^{\lambda\mu}} \right) + \frac{1}{\nu_{ij}} \left(\frac{\partial L Q_N}{\partial \epsilon_{ij}^{\lambda\mu}} \right) \right] \right\}$$

teniendo en cuenta, los resultados de (2.25) y (2.29), la energía libre de Helmholtz de exceso (diferencia entre el sistema de referencia y el perturbado) es expresable en magnitudes reducidas de la forma

$$\frac{A-A_0}{NkT} = 2\pi\rho \sum_i \sum_j x_i x_j \left[\sum_x \sum_z A_{ij}^{xz} \right] \quad (2.30)$$

donde

$$A_{ij}^{xz} = \beta \int_{\sigma_{ij}^{xz}}^{\infty} \left[u_{ij}^{xz}(r) g_{ij}^{xz}(r) \right] r^2 dr - (d_{ij}^{xz})^2 g_{ij}^{xz}(d_{ij}^{xz}) [d_{ij}^{xz} - \delta_{ij}^{xz}]$$

y

$$\delta_{ij}^{xz} = \int_0^{\sigma_{ij}^{xz}} \left\{ 1 - \exp(-\beta u_{ij}^{xz}(s)) \right\} ds \quad (2.31)$$

El parámetro d ha sido definido previamente como el diámetro de las esferas rígidas que componen las moléculas en el flujo de referencia. La teoría de perturbaciones de Barker y Henderson se caracteriza por establecer la relación $d=\delta$. Si los diámetros de colisión de las esferas que reemplazan a los átomos son definidos por (2.31), el desarrollo de perturbaciones de primer orden se ve simplificado, ya que $\frac{\partial LQ_N}{\partial \alpha_{ij}^{xz}} = 0$. El potencial par intermolecular del sistema de referencia vendría dado por la suma de las interacciones establecidas entre esferas rígidas no aditivas de ambas moléculas

$$d_{ij}^{\lambda\mu} = \frac{1}{2} (d_{ii}^{\lambda\lambda} + d_{jj}^{\mu\mu}) + \xi_{ij}^{\lambda\mu} \quad \xi_{ij}^{\lambda\mu} \neq 0$$

A pesar de que tenemos un buen conocimiento de las propiedades de un sistema multicomponente de esferas rígidas aditivas, y que se han conseguido avances importantes en sistemas no aditivos¹³, los flujos moleculares HISM multicomponentes no han sido estudiados en profundidad. Dada esta limitación, en el capítulo III y IV de la presente memoria se estudia este tipo de sistemas mediante la aproximación RISM¹⁷, considerando la aditividad de los diámetros de esferas rígidas

$$d_{ij}^{\lambda\mu} = \frac{1}{2} [d_{ii}^{\lambda\lambda} + d_{jj}^{\mu\mu}]$$

Este hecho implica que sólo se anulen los términos del desarrollo (2.30) procedentes de $\frac{\partial LQ_N}{\partial \alpha_{\lambda\lambda}}$. La pequeña diferencia existente entre los parámetros $d_{ij}^{\lambda\mu}$ y $\delta_{ij}^{\lambda\mu}$ ($<1\%$) implica que sea prácticamente despreciable la contribución de los términos $\frac{\partial LQ_N}{\partial \alpha_{\lambda\mu}}$ al valor absoluto de las propiedades termodinámicas, frente a los $\frac{\partial LQ_N}{\partial \gamma_{ij}^{\lambda\mu}}$ respectivos. No obstante, como en el caso de sistemas monoatómicos, su contribución tiene gran importancia en las propiedades de mezcla del sistema.

En el caso de líquidos simples a bajas temperaturas se hace necesario la introducción de los términos de segundo orden en el desarrollo de perturbación de la función Helmholtz; ésto exige conocer las funciones de distribución de tres y cuatro partículas del sistema de referencia. Somos conscientes de que este error debe influir al estudiar, también, los líquidos poliatómicos, pero es el coste que hay pagar, si se quiere disponer de una teoría de mezcla que sea relativamente sencilla de utilizar.

CAPITULO III

TEORIA RISM PARA UN SISTEMA MULTICOMPONENTE

3.1 INTRODUCCION

El éxito de una teoría de perturbaciones que aborde el estudio de las propiedades de equilibrio de un fluido dependen, en gran medida, de las características del sistema de referencia seleccionado. Ello depende, fundamentalmente, por un lado, del grado de aproximación de éste a la estructura real del líquido, y por el otro, de la facilidad con que se pueda calcular sus propiedades.

El sistema de referencia definido por el modelo de esferas duras fusionadas¹⁷ (HISM) representa un acercamiento a las moléculas reales ya que tiene en cuenta la geometría molecular. En este modelo las moléculas son consideradas como un conjunto de esferas duras, posiblemente fusionadas, cuyos centros se hallan situados sobre las posiciones de los núcleos atómicos, y sus diámetros son definidos según diversos criterios. En un principio, el modelo desempeña el mismo papel que el de esferas rígidas en la teoría de los líquidos simples.

Los fluidos HISM han sido objeto de un amplio estudio en los últimos años^{16-18,30-38}. Sus propiedades de equilibrio han sido calculadas a partir de la resolución de la ecuación de Ornstein-Zernike generalizada, mediante la aproximación de Percus-Yevick²⁶ (PY). A partir de esta aproximación, la función de correlación par es desarrollada mediante un serie de armónicos esféricos, obteniéndose, así, un sistema de ecuaciones integrales acopladas, cuya resolución es muy laboriosa y exige despreciar los términos de orden superior del desarrollo. Una alternativa para estudiar estos sistemas, la constituye la ecuación integral RISM formulada por Chandler y Andersen¹⁷ para sustancias puras. La ecuación RISM comprende una serie de ecuaciones integrales en base a las funciones de correlación átomo-átomo. Aunque estas funciones contienen menos información que las funciones de distribución moleculares permiten realizar consideraciones de tipo estructural (por ejemplo, el cálculo de los factores de estructura del fluido) y termodinámico. Lowden y Chandler¹⁸ obtuvieron los primeros resultados numéricos de la ecuación RISM para sistemas unicomponentes.

A pesar del carácter aproximado de la teoría RISM, el modelo es adecuado como sistema de referencia en el marco de una teoría de perturbaciones^{22,30} dada la escasa complejidad que representa la obtención de las funciones de distribución del sistema. Bajo esta perspectiva, en el presente capítulo desarrollamos la generalización de la teoría RISM de Chandler y Andersen para un fluido multicomponente, obteniendo así, la ecuación integral RISM correspondiente y su formulación variacional. Por último, la necesidad de conocer las propiedades termodinámicas del sistema de referencia nos lleva a deducir la ecuación de estado de la compresión del sistema.

La teoría se desarrolla para un sistema de las mismas características que los utilizados en anteriores capítulos. Únicamente, la obtención de la ecuación de la compresibilidad exigirá introducir el colectivo macrocanónico.

3.2 ECUACION INTEGRAL Y APROXIMACION RISM

El método seguido por nosotros para obtener la ecuación integral y definir la aproximación RISM es similar al utilizado por Chandler y Andersen en su trabajo original¹⁷ para fluidos puros. Inicialmente, la obtención de la ecuación RISM estuvo basada en el desarrollo en serie de la ecuación de Ornstein-Zernike (OZ) en base a las funciones de correlación moleculares directas. Aplicando el formalismo de diagramas al desarrollo³⁹, éste puede ser sumado para determinados potenciales de interacción, como ocurre con el potencial ISM, siempre que se introduzca la aproximación de aditividad en las funciones de correlación moleculares directas. La definición de las funciones de distribución y de correlación total centro-centro conducen a una ecuación integral, análoga a la de OZ, en términos de las funciones de correlación centro-centro. La aplicación de la teoría a un fluido HISM y la introducción de aproximaciones similares a las de Percus-Yevick (PY) permite hacer de la ecuación integral RISM, un sistema de ecuaciones acopladas de cuya resolución se obtienen las funciones de correlación centro-centro.

3.2.1 ECUACION DE ORNSTEIN-ZERNIKE PARA UN FLUIDO MOLECULAR MULTICOMPONENTE.

En un fluido molecular multicomponente, las funciones

moleculares de correlación directa c_{ij} y total h_{ij} , de moléculas que pertenecen a las especies i y j , están relacionadas mediante la ecuación de Ornstein-Zernike²⁵

$$h_{ij}(1,2) = c_{ij}(1,2) + \sum_{s=1}^r \rho_s \int c_{is}(1,3) h_{sj}(3,2) d3 \quad (3.1)$$

en la cual, la notación $x_{ij}(m,n)$ ($i,j=1,2,\dots,r; m,n=1,2,\dots,N$) denota a la función h o c definida para las partículas pertenecientes a las especies i y j y situadas en las posiciones m y n , respectivamente.

El desarrollo en serie de la ecuación (3.1) se puede realizar si se expresa h_{ij} mediante aproximaciones sucesivas, tomando como solución inicial o solución de "orden cero" la misma expresión, una vez anuladas las correlaciones indirectas de las moléculas 1 y 2 con cualquier otra molécula del sistema, $h_{sj}(3,2)=0$. Procediendo de esta forma, obtenemos en la aproximación de "orden cero"

$$h_{ij}^{(0)}(1,2) = c_{ij}(1,2)$$

en la aproximación de "primer orden"

$$h_{ij}^{(1)}(1,2) = c_{ij}(1,2) + \sum_s \rho_s \int c_{is}(1,3) c_{sj}(3,2) d3$$

en la aproximación de "segundo orden"

$$h_{ij}^{(2)}(1,2) = c_{ij}(1,2) + \sum_s \rho_s \int c_{is}(1,3) c_{sj}(3,2) d3 + \\ + \sum_s \sum_t \rho_s \rho_t \int c_{is}(1,3) c_{st}(3,4) c_{tj}(4,2) d3 d4$$

Reiterando el proceso $h_{ij}(1,2)$ se expresa exactamente, una vez multiplicada por $\rho_i \rho_j$, por la serie

$$\begin{aligned} \rho_i \rho_j h_{ij}(1,2) = & \rho_i \rho_j c_{ij}(1,2) + \sum_s \rho_i \rho_s \rho_j \int c_{is}(1,3) c_{sj}(3,2) d3 + \\ & + \sum_s \sum_t \rho_i \rho_s \rho_t \rho_j \int c_{is}(1,3) c_{st}(3,4) c_{tj}(4,2) d3 d4 + \\ & + \text{-----} + \\ & + \sum_s \sum_t \dots \sum_v \rho_i \rho_s \rho_t \dots \rho_v \rho_j \int c_{is}(1,3) c_{st}(3,4) \dots c_{vj}(v,2) d3 d4 \dots dv + \end{aligned} \quad (3.2)$$

La dependencia de las funciones de correlación directa respecto a las coordenadas angulares es tan compleja que la ecuación (3.2) no puede resolverse con técnicas analíticas. Por esta razón y para posibilitar su utilización expresaremos, a continuación, la ecuación de OZ (3.2) mediante el formalismo de diagramas³⁹.

3.2.2 REPRESENTACION POR DIAGRAMAS DE LA ECUACION DE ORNSTEIN-ZERNIKE.

Cualquier sumando del desarrollo en serie de la ecuación de OZ (3.2) es representable por un diagrama constituido por una "cadena marcada"³⁹

$$\begin{aligned} & \begin{array}{ccccccc} \rho & & \rho & & \rho & & \rho \\ \circ & \xrightarrow{c} & \bullet & \xrightarrow{c} & \bullet & \xrightarrow{c} & \bullet \\ (i,1) & & (k,3) & & (l,4) & & \dots & (s,n) & \xrightarrow{c} & \bullet & \xrightarrow{c} & \bullet & \xrightarrow{c} & \circ \\ & & & & & & & (t,n+1) & & (j,2) \end{array} = \\ & = \sum_{\{k,l,\dots,s,t\}} \rho_i \rho_k \dots \rho_t \rho_j \int c_{ik}(1,3) c_{kl}(3,4) \dots c_{st}(s,n+1) c_{tj}(n+1,2) d3 d4 \dots d(n+1) \end{aligned} \quad (3.3)$$

El diagrama está formado por $n-1$ círculos negros y n eslabones que unen dos círculos blancos. Cada círculo (negro o blanco) está "marcado", es decir, está asociado, simultáneamente, a una especie y a una posición determinada. Así, por ejemplo, el círculo negro en el diagrama marcado (3.3)

$$\bullet \\ (s, m)$$

representa una molécula de la especie s en la posición m . Los círculos (blancos o negros) son círculos densidad ρ ($=\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_r$) y los enlaces, denominados "enlaces c " ($c_{13}, c_{34}, \dots, c_{st}, \dots$), representan correlaciones moleculares directas, de tal modo que cada círculo contribuye a la integral con un factor ρ_k y cada enlace con un factor c_{kl} . Un círculo negro en un fluido multicomponente indica, simultáneamente, la integración respecto a su posición y su suma respecto a las especies moleculares existentes

$$\bullet \xrightarrow{(t, n)} \sum_{t=1}^s \int dn \quad (3.4)$$

Si a un diagrama marcado se le suprimen los índices y posiciones asignadas a los círculos negros queda transformado en un diagrama no marcado. La relación entre el valor numérico de ambos depende del número de simetría σ del diagrama no marcado, a través de la relación

$$\begin{aligned} & \begin{array}{c} \bigcirc \text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bigcirc \\ (i, 1) \qquad \qquad \qquad (j, 2) \end{array} = \\ & = \frac{1}{\sigma} \left\{ \begin{array}{c} \bigcirc \text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bigcirc \\ (i, 1) \quad (k, 3) \quad (l, 4) \qquad \qquad (s, n) \quad (t, n+1) \quad (j, 2) \end{array} \right\} \quad (3.5) \end{aligned}$$

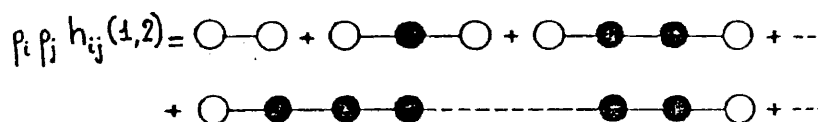
De esta manera los términos del desarrollo (3.2) pueden ser representados por cadenas que contienen círculos blancos en sus extre-

mos. Al ser diferentes estos círculos, el número de simetría del diagrama no marcado es la unidad. En consecuencia, en nuestro caso, los dos tipos de diagramas equivalen numericamente.

Con estas consideraciones y observando la estructura de los términos de la serie que define a la ecuación de OZ, ésta puede ser representada por sumas de cadenas no marcadas de extremos



y cuyos términos pueden ser obtenidos añadiendo un círculo negro al diagrama que le precede, resultando



$$\rho_i \rho_j h_{ij}(1,2) = \left\{ \begin{array}{l} \text{Suma de todos aquellos diagramas que} \\ \text{conecten dos círculos blancos } \rho \text{ (re-} \\ \text{presentando a las moléculas 1 y 2,} \\ \text{pertenecientes a las especies i y j,} \\ \text{respectivamente) con cualquier núme-} \\ \text{ro de círculos negros } \rho, \text{ conectados} \\ \text{por un enlace c por cada par de cír-} \\ \text{culos enlazados. En los diagramas no} \\ \text{pueden existir círculos articulados.}^{\dagger} \end{array} \right\} \quad (3.6)$$

[†] En el formalismo de diagramas se denominan círculos articulados a aquellos que al romperse algunos de sus enlaces presentan la formación de nuevos diagramas en los que no existen círculos blancos.

3.2.3 OBTENCION DE LAS FUNCIONES DE CORRELACION MOLECULARES A PARTIR DE LAS CENTRO-CENTRO.

Chandler y Andersen¹⁷ demostraron que los diagramas que definen la ecuación de OZ de sistemas moleculares puros son sumados para algunos tipos de potenciales de interacción moleculares, entre los que se encuentra el modelo ISM.

Los métodos desarrollados por estos autores¹⁷ permiten sumar la serie (3.6). Para ello, es condición necesaria que las funciones de correlación moleculares directas se puedan aproximar por la suma de funciones de correlación centro-centro. Es decir, expresado en forma analítica, sí

$$C_{ij}(1,2) = c_{ij}^0(1,2) + \Delta C_{ij}(1,2) \quad (3.7)$$

donde

$$c_{ij}^0(1,2) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{ij}^{\alpha\beta}(|r_i^{\alpha} - r_j^{\beta}|) \quad (3.8)$$

y se verifica $\Delta c_{ij} = 0$.

3.2.3.a Suma de Cadenas.

La suma de las cadenas que aparecen en (3.6) está facilitada si se define la función

$$C_{ij}^{(n)}(1,2) = \sum_{\{k,l,\dots,t\}} \int C_{ik}(1,3) C_{kl}(3,4) \dots C_{st}(n,n+1) C_{ij}(n+1,2) d3 d4 \dots d(n+1) \quad (3.9)$$

De acuerdo con la definición (3.3) $C_{ij}^{(n)}(1,2)$ es el valor de una cadena de n eslabones y $n+1$ círculos, de los que $(n-1)$ son negros. También, puede ser definida la función suma de cadenas $C_{ij}(1,2)$ por

$$C_{ij}(1,2) = \sum_{n=1}^{\infty} C_{ij}^{(n)}(1,2) \quad (3.10)$$

De esta manera, se puede escribir la función de correlación total h_{ij} por la expresión

$$p_i p_j h_{ij}(1,2) = C_{ij}(1,2) \quad (3.11)$$

3.2.3.b Cálculo de $C_{ij}^{(n)}(1,2)$.

El valor de una cadena de $(n+1)$ círculos, unidos por n enlaces c_{1k} , depende de las posiciones de $(n+1)$ círculos, integrados para $(n-1)$ de ellos (número de círculos negros existentes en la cadena). Su cálculo sólo es complejo aparentemente, la utilización de las funciones de correlación centro-centro $c_{ij}^{\mu\nu}(r)$, o mejor dicho, las transformadas de Fourier de éstas, $\hat{c}_{ij}^{\mu\nu}(k)$,

$$c_{ij}^{\mu\nu}(|\vec{r}_i^{\mu}(p) - \vec{r}_j^{\nu}(q)|) = (2\pi)^{-3} \int \hat{c}_{ij}^{\mu\nu}(k) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i^{\mu}(p) - \vec{r}_j^{\nu}(q))} d\vec{k} \quad (3.12)$$

facilitan la resolución analítica del problema. Así, el valor de una cadena $C_{ij}^{(n)}(1,2)$ es obtenido por el desarrollo

$$C_{ij}^{(n)}(1,2) = p_i p_j \sum_{k_1, k_2, \dots, k_n} p_{k_1} p_{k_2} \dots p_{k_n} \int \left[\sum_{\alpha, \beta} c_{\alpha\beta}^{\mu\nu}(|\vec{r}_i^{\mu}(1) - \vec{r}_\alpha^{\nu}(2)|) \right] \left[\sum_{\gamma, \delta} c_{\gamma\delta}^{\mu\nu}(|\vec{r}_\alpha^{\nu}(2) - \vec{r}_\gamma^{\mu}(3)|) \right] \dots \left[\sum_{\sigma, \tau} c_{\sigma\tau}^{\mu\nu}(|\vec{r}_\sigma^{\nu}(n) - \vec{r}_\tau^{\mu}(n+1)|) \right] \left[\sum_{\epsilon, \theta} c_{\epsilon\theta}^{\mu\nu}(|\vec{r}_\epsilon^{\nu}(n+1) - \vec{r}_j^{\mu}(2)|) \right] d\beta d\gamma \dots d(n+1) \quad (3.13)$$

o bien, en función de las transformadas de Fourier de $c_{ij}^{\mu\nu}(\mathbf{r})$ por la expresión

$$C_{ij}^{(n)}(1,2) = (2\pi)^{-3} \rho_i \rho_j \sum \int \{ \hat{c}_{ik}^{\alpha\alpha}(\mathbf{k}) \dots \hat{c}_{ij}^{\tau\beta}(\mathbf{k}) \} \{ \exp(i[\hat{\mathbf{k}}_i \cdot \tilde{\mathbf{r}}_i^{\alpha}(1) - \hat{\mathbf{k}}_j \cdot \tilde{\mathbf{r}}_j^{\beta}(2)]) \} \times \\ \times \left\{ \rho_k \int \exp\{i[\tilde{\mathbf{k}}_k \cdot \tilde{\mathbf{r}}_k^{\alpha'}(3) - \tilde{\mathbf{k}}_l \cdot \tilde{\mathbf{r}}_l^{\alpha'}(3)]\} d3 \right\} \times \dots \\ \dots \left\{ \rho_t \int \exp\{i[\tilde{\mathbf{k}}_t \cdot \tilde{\mathbf{r}}_t^{\alpha'} - \tilde{\mathbf{k}}_{n+1} \cdot \tilde{\mathbf{r}}_t^{\alpha'}]\} d(n+1) \right\} d\tilde{\mathbf{k}}_1 d\tilde{\mathbf{k}}_2 \dots d\tilde{\mathbf{k}}_n$$

Ahora bien, si se considera que

$$\int \exp\{i[\tilde{\mathbf{k}}_n \cdot \tilde{\mathbf{r}}_p^{\alpha'}(m) - \tilde{\mathbf{k}}_{n+1} \cdot \tilde{\mathbf{r}}_p^{\alpha'}(m)]\} d\mathbf{m} = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k}) \int \exp\{i(\tilde{\mathbf{k}}_n \cdot \tilde{\mathbf{r}}_p^{\alpha'} - \tilde{\mathbf{k}}_{n+1} \cdot \tilde{\mathbf{r}}_p^{\alpha'})\} d\Omega_p(m)$$

ya que

$$(2\pi)^{-3} \int \exp\{i(\tilde{\mathbf{k}}' - \tilde{\mathbf{k}}) \cdot \tilde{\mathbf{R}}\} d\tilde{\mathbf{R}} = \delta(\tilde{\mathbf{k}}' - \tilde{\mathbf{k}})$$

y se sustituye e integra respecto a $\tilde{\mathbf{k}}_2, \tilde{\mathbf{k}}_3, \dots, \tilde{\mathbf{k}}_m$, realizando el cambio de notación $\tilde{\mathbf{k}}_1 \rightarrow \tilde{\mathbf{k}}$, el valor de una cadena $C_{ij}^{(n)}$ puede obtenerse mediante la expresión

$$C_{ij}^{(n)}(1,2) = (2\pi)^{-3} \rho_i \rho_j \int \left\{ \sum \dots \sum \left(\hat{c}_{ik}^{\alpha\alpha}(\mathbf{k}) \hat{c}_{kl}^{\alpha'\alpha'}(\mathbf{k}) \dots \hat{c}_{st}^{\alpha'\tau}(\mathbf{k}) \hat{c}_{tj}^{\tau\beta}(\mathbf{k}) \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \rho_k \hat{\omega}_k^{\alpha\alpha'}(\mathbf{k}) \dots \rho_s \hat{\omega}_s^{\alpha'\tau}(\mathbf{k}) \rho_t \hat{\omega}_t^{\tau\beta}(\mathbf{k}) \right) \exp\{i\tilde{\mathbf{k}}(\tilde{\mathbf{r}}_i^{\alpha} - \tilde{\mathbf{r}}_j^{\beta})\} \right\} d\tilde{\mathbf{k}} \quad (3.14)$$

donde $\hat{\omega}_p^{\alpha\alpha'}(\mathbf{k})$ viene dada por

$$\hat{\omega}_p^{\alpha\alpha'}(\mathbf{k}) = \hat{\omega}_p^{\alpha'\alpha}(\mathbf{k}) = \int \exp\{i\tilde{\mathbf{k}}(\tilde{\mathbf{r}}_p^{\alpha}(m) - \tilde{\mathbf{r}}_p^{\alpha'}(m))\} d\Omega_m^{(p)} \quad (3.15)$$

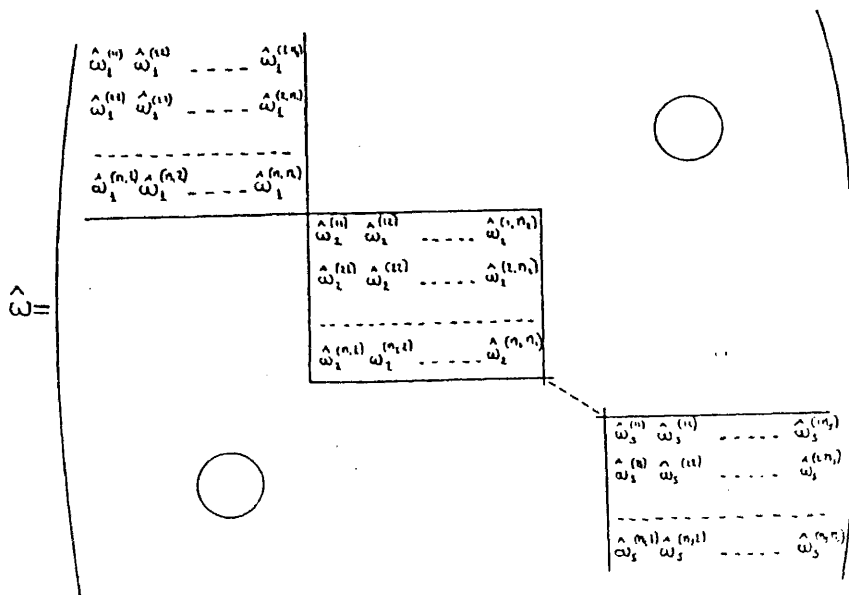
La ecuación (3.14) puede ser formulada de forma más conveniente, reordenando las distintas funciones y sustituyendo ρ_s por su valor x_{s^0} , en la integral

$$C_{ij}^{(n)}(1,2) = \rho_i \rho_j (2\pi)^{-3} \int \left\{ \sum_{(x,p)} \dots \sum_{(x',p')} \left(\hat{c}_{ik}^{xx'} [\rho_{x_k} \hat{\omega}_k^{xx'} \hat{c}_{kl}^{x'x}] \times \dots \right. \right. \\ \left. \left. \times [\rho_{x_s} \hat{\omega}_s^{ss'} \hat{c}_{st}^{s's}] \times [\rho_{x_t} \hat{\omega}_t^{tt'} \hat{c}_{tj}^{t't}] \right) \exp \{ i \vec{k} (\vec{r}_i^x - \vec{r}_j^{x'}) \} d\vec{k} \right. \quad (3.16)$$

3.2.3.c Matrices $\hat{\omega}, \hat{\rho}, \hat{c}$.

Si n es el número total de centros existentes en un conjunto de r moléculas pertenecientes a especies diferentes, se pueden definir las siguientes matrices cuadradas de dimensiones $n \times n$. La matriz $\hat{\omega}$

$$\hat{\omega} \equiv \{ \hat{\omega}_{ij}^{\alpha\beta}(k) \}$$



está constituida por los elementos

$$\hat{\omega}_{ij}^{\alpha\beta}(\kappa) = \begin{cases} 0 & i \neq j \\ \omega_{ij}^{\alpha\beta}(\kappa) & i = j \end{cases}$$

o bien

$$\hat{\omega}_{ij}^{\alpha\beta}(\kappa) = \delta_{ij} \omega_{ij}^{\alpha\beta}(\kappa) \quad (3.17)$$

donde δ_{ij} representa la delta de Kronecker y su función reside en anular aquellos elementos de la matriz que posean subíndices diferentes. Los $n_i \times n_i$ elementos encuadrados son los factores de estructura que se establecen entre los centros de una molécula de una determinada especie ($i=1,2,\dots,r$). Los factores de estructura son las transformadas de Fourier de las funciones de correlación intramoleculares y se definen por la relación

$$\hat{\omega}_i^{\alpha\beta}(\kappa) = \langle \exp\{i\vec{\kappa}(\vec{r}_i^{\alpha} - \vec{r}_i^{\beta})\} \rangle = \int \exp\{i\vec{\kappa}(\vec{r}_i^{\alpha} - \vec{r}_i^{\beta})\} d\Omega \quad (3.18)$$

En definitiva la matriz $\hat{\omega}$ tiene una estructura en "cajas", situadas sobre la diagonal principal

$$\hat{\omega} = \begin{pmatrix} \boxed{\hat{\omega}_1} & & \bigcirc \\ & \boxed{\hat{\omega}_2} & \\ \bigcirc & & \boxed{\hat{\omega}_3} \end{pmatrix} \quad (3.19)$$

Cada una de ellas es a su vez, una matriz cuadrada formada por los factores de estructura de la especie molecular correspondiente.

En segundo lugar, la matriz χ está relacionada con $\Delta(k)$, a través de la expresión que define a sus elementos

$$\hat{\chi}_{ij}^{\alpha\beta}(k) = \delta_{ij} \times_i \omega_i^{\alpha\beta}(k) \quad (3.20)$$

Obviamente, χ presenta a sus elementos en la misma disposición de "cajas" que la matriz $\hat{\omega}$.

Finalmente, la matriz \hat{c} está definida por las transformadas de Fourier de las funciones de correlación centro-centro

$$\hat{c}(k) \equiv \{c_{ij}^{\alpha\beta}(k)\} \quad (3.21)$$

$$\hat{C} = \begin{pmatrix} \hat{c}_{11}^{\alpha_1\alpha_1} & \hat{c}_{11}^{\alpha_1\alpha_2} & \dots & \hat{c}_{11}^{\alpha_1\alpha_n} & \hat{c}_{11}^{\alpha_1\alpha_r} & \dots & \hat{c}_{11}^{\alpha_1\alpha_r} \\ \hat{c}_{11}^{\alpha_2\alpha_1} & \hat{c}_{11}^{\alpha_2\alpha_2} & \dots & \hat{c}_{11}^{\alpha_2\alpha_n} & \hat{c}_{11}^{\alpha_2\alpha_r} & \dots & \hat{c}_{11}^{\alpha_2\alpha_r} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \hat{c}_{11}^{\alpha_n\alpha_1} & \hat{c}_{11}^{\alpha_n\alpha_2} & \dots & \hat{c}_{11}^{\alpha_n\alpha_n} & \hat{c}_{11}^{\alpha_n\alpha_r} & \dots & \hat{c}_{11}^{\alpha_n\alpha_r} \\ \hat{c}_{11}^{\alpha_r\alpha_1} & \hat{c}_{11}^{\alpha_r\alpha_2} & \dots & \hat{c}_{11}^{\alpha_r\alpha_n} & \hat{c}_{11}^{\alpha_r\alpha_r} & \dots & \hat{c}_{11}^{\alpha_r\alpha_r} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \hat{c}_{11}^{\alpha_r\alpha_1} & \hat{c}_{11}^{\alpha_r\alpha_2} & \dots & \hat{c}_{11}^{\alpha_r\alpha_n} & \hat{c}_{11}^{\alpha_r\alpha_r} & \dots & \hat{c}_{11}^{\alpha_r\alpha_r} \end{pmatrix}$$

Debemos de hacer notar que en las matrices anteriores la notación $\hat{x}_{ij}^{\alpha\beta}(k)$ representa al elemento de la fila (α, i) y la columna (β, j) . A partir de esta nomenclatura, propia de considerar centros y especies moleculares simultaneamente, cuando se aplica el operador de producto de matrices, la suma en relación a una fila es suma sobre los índices α e i , y la suma en relación a una columna es suma sobre los índices β y j , simultaneamente. Por ejemplo, el elemento $(\alpha, i) - (\beta, j)$ del producto matricial $\hat{\omega} \times \hat{c}$ será

$$[\hat{\omega}\hat{c}]_{ij}^{\alpha\beta} = \sum_{\kappa x} \omega_{i\kappa}^{\alpha x}(k) c_{\kappa j}^{x\beta}(k) \quad (3.22)$$

3.2.3.d Formulación de $h_{ij}(1,2)$ en Notación Matricial.

Con la ayuda de la notación matricial, la ecuación (3.16) es formulada de forma más sencilla. Para ello, consideremos el elemento $(\kappa, k) - (\beta, j)$ de la matriz $(\hat{\chi}\hat{c})^{n-1}$

$$[(\hat{\chi}\hat{c})^{n-1}]_{\kappa j}^{x\beta} = \sum_{(n-1)} \sum \{(\hat{\chi}\hat{c})_{\kappa l}^{x\lambda} \dots (\hat{\chi}\hat{c})_{t j}^{z\beta}\}$$

teniendo en cuenta, que cada factor es expresable por

$$(\hat{\chi}\hat{c})_{mn}^{\eta\nu} = \sum_{\eta'} x_m \omega_m^{\eta\eta'} c_{m\eta}^{\eta'\nu}$$

los elementos de la matriz $(\hat{\chi}\hat{c})^{n-1}$ se obtienen a partir de

$$[(\hat{\chi}\hat{c})^{n-1}]_{\kappa j}^{x\beta} = \sum \dots \sum \{[x_\kappa \hat{\omega}_\kappa^{xx'} \hat{c}_{\kappa l}^{x'\lambda}] \dots [x_t \hat{\omega}_t^{zz'} \hat{c}_{t j}^{z'\beta}]\}$$

Comparando estos resultados con el integrando de la ecuación (3.16) se concluye que ésta puede ser formulada como

$$C_{ij}^{(n)}(1,2) = (2\pi)^{-3} \rho_i \rho_j \int \sum_{\alpha, \beta} \left\{ \sum_{\kappa, \lambda} \left(\hat{c}_{i\kappa}^{\alpha\kappa} \left[\rho^{\alpha\lambda} (\hat{\chi} \hat{c})^{\alpha\lambda} \right]_{\kappa\lambda}^{\alpha\beta} \right) \right\} \exp\{i\vec{k}\vec{r}\} d\vec{r} \quad (3.23)$$

Conocido el valor de una cadena, pasemos a calcular la suma de una serie de cadenas $C_{ij}(1,2)$ ($n \geq 1$). Si sustituimos en (3.10) cada término de la serie (3.23), resulta

$$C_{ij}(1,2) = (2\pi)^{-3} \rho_i \rho_j \int \sum_{\alpha, \beta} \left\{ \sum_{\kappa, \lambda} \left(c_{i\kappa}^{\alpha\kappa} \left[(\rho \hat{\chi} \hat{c})^{\alpha\lambda} + (\rho \hat{\chi} \hat{c})^{\alpha\lambda} + \dots \right] \right) \right\} \exp\{i\vec{k}\vec{r}\} d\vec{r}$$

y teniendo en cuenta que

$$\begin{aligned} (\rho \hat{\chi} \hat{c})^0 &= I & (I \text{ matriz unidad}) \\ I + (\rho \hat{\chi} \hat{c})^1 + (\rho \hat{\chi} \hat{c})^2 + \dots &= (I - \rho \hat{\chi} \hat{c})^{-1} \end{aligned} \quad (3.24)$$

la suma de una serie de cadenas puede ser expresada, finalmente, mediante la ecuación

$$C_{ij}(1,2) = (2\pi)^{-3} \rho_i \rho_j \int \sum_{\alpha, \beta} \left\{ \hat{c} [I - \rho \hat{\chi} \hat{c}]^{-1} \right\}_{ij}^{\alpha\beta} \exp\{i\vec{k}(\vec{r}_i^{\alpha}(1) - \vec{r}_j^{\beta}(2))\} d\vec{r} \quad (3.25)$$

Sustituyendo este resultado en la ecuación (3.11) podemos definir la función de correlación total $h_{ij}(1,2)$ molecular de un fluido multicomponente, teniendo en cuenta la aproximación de aditividad de las correlaciones directas moleculares $c_{ij}(1,2)$, por la siguiente ecuación integral unidimensional, en función de las correlaciones centro-centro

$$h_{ij}(1,2) = (2\pi)^{-3} \int \sum_{\alpha, \beta} \left\{ \hat{c}(\mathbf{r}) [I - \rho \hat{\chi}(\mathbf{r}) \hat{c}(\mathbf{r})]^{-1} \right\}_{ij}^{\alpha\beta} \exp\{i\vec{k}(\vec{r}_i^{\alpha}(1) - \vec{r}_j^{\beta}(2))\} d\vec{r} \quad (3.26)$$

3.2.4 FUNCIONES DE CORRELACION TOTAL CENTRO-CENTRO

Las funciones de correlación total centro-centro son definidas a partir de las funciones moleculares respectivas

$$h_{ij}^{\alpha\beta}(\vec{r}, \vec{r}') = \int h_{ij}(1,2) \delta(\vec{r}_i^{\alpha}(1) - \vec{r}) \delta(\vec{r}_j^{\beta}(2) - \vec{r}') d1 d2 \quad (3.27)$$

$h_{ij}^{\alpha\beta}(\vec{r})$ denota la función de correlación total centro-centro establecida entre los centros α y β pertenecientes a moléculas de las especies i y j , respectivamente. Dicha función es el resultado de integrar $h_{ij}(1,2)$ sobre las posiciones de las dos moléculas, permaneciendo fijas las relativas a los centros α y β . La ecuación anterior puede ser formulada en términos de las funciones de correlación centro-centro $c_{ij}^{\alpha\beta}$. Si se sustituye en el integrando h_{ij} dado por la ecuación (3.26), resulta

$$h_{ij}^{\alpha\beta}(\vec{r}, \vec{r}') = (2\pi)^{-3} \sum_{\alpha'\beta'} \left\{ [\hat{c}(\mathbf{I} - \hat{\chi}\hat{c})^{-1}]_{ij}^{\alpha'\beta'} \times \left[\int \exp\{i\vec{k}(\vec{r}_i^{\alpha'}(1) - \vec{r}_j^{\beta'}(2))\} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \delta(\vec{R}_i(1) + \vec{l}_i^{\alpha'}(1) - \vec{r}) \times \delta(\vec{R}_j(2) + \vec{l}_j^{\beta'}(2) - \vec{r}') d1 d2 \right] \right\} d\vec{k} \quad (3.28)$$

Operando con el término que se halla en el segundo corchete se obtiene

$$[\dots] = \int \exp\{i\vec{k}[\vec{R}_i(1) + \vec{l}_i^{\alpha'}(1) - \vec{R}_j(2) - \vec{l}_j^{\beta'}(2)]\} \delta(\vec{R}_i(1) + \vec{l}_i^{\alpha'}(1) - \vec{r}) \times \\ \times \delta(\vec{R}_j(2) + \vec{l}_j^{\beta'}(2) - \vec{r}') d\vec{R}_i(1) d\vec{R}_j(2) d\Omega_i^1 d\Omega_j^2$$

de tal forma que si a continuación, se integra respecto a $\vec{R}_i(1)$ y $\vec{R}_j(2)$, la presencia de las funciones δ hacen que el valor de la integral sea equivalente al integrando para

$$\vec{R}_i(1) = \vec{r} - \vec{l}_i^a(1) \quad \vec{R}_j(2) = \vec{r}' - \vec{l}_j^b(2)$$

obteniendo, en definitiva,

$$[...] = \exp \{ i \vec{k} (\vec{r} - \vec{r}') \} \hat{\omega}_{ii}^{aa'} \hat{\omega}_{jj}^{bb'}$$

Al sustituir este valor en (3.28), resulta

$$h_{ij}^{ab}(\vec{r}, \vec{r}') = (2\pi)^3 \int \sum_{\alpha, \beta} \left\{ \hat{\omega}_{ii}^{aa'} [\hat{c} (I - \hat{\chi} \hat{c})^{-1}]_{ij}^{\alpha\beta} \hat{\omega}_{jj}^{bb'} \right\} \exp \{ i \vec{k} \cdot \vec{r} \} d\vec{k}$$

y si se tiene en cuenta la correlación de subíndices y el producto de matrices definido por (3.22), se cumple que

$$\sum_{\alpha, \beta} \left\{ \hat{\omega}_{ii}^{aa'} [\hat{c} (I - \hat{\chi} \hat{c})^{-1}]_{ij}^{\alpha\beta} \hat{\omega}_{jj}^{bb'} \right\} = \left\{ \hat{\omega} \hat{c} [I - \hat{\chi} \hat{c}]^{-1} \hat{\omega} \right\}_{ij}^{\alpha\beta}$$

Lo cual, finalmente, permite expresar la función de correlación total centro-centro de la forma

$$h_{ij}^{ab}(\vec{r}, \vec{r}') = (2\pi)^3 \int \left\{ \hat{\omega} \hat{c} [I - \hat{\chi} \hat{c}]^{-1} \hat{\omega} \right\}_{ij}^{\alpha\beta} \exp \{ i \vec{k} (\vec{r} - \vec{r}') \} d\vec{k} \quad (3.29)$$

Por otro lado, $h_{ij}^{ab}(\vec{r})$ está relacionada con su transformada de Fourier por

$$h_{ij}^{ab}(\vec{r}, \vec{r}') = (2\pi)^3 \int \hat{h}_{ij}^{ab}(\vec{k}) \exp \{ i \vec{k} (\vec{r} - \vec{r}') \} d\vec{k} \quad (3.30)$$

Si comparamos las dos últimas ecuaciones, (3.29) y (3.30), observaremos que la transformada de Fourier de la función de correlación total centro-centro, por ejemplo $\hat{h}_{ij}^{ab}(k)$, puede ser expresada en función de las correlaciones centro-centro inter e intramolecula-

res, $\hat{c}_{ij}^{\alpha\beta}(k)$ y $\hat{\omega}_{ij}^{\alpha\beta}(k)$,

$$h_{ij}^{\alpha\beta}(k) = \left\{ \hat{\omega}(k) \hat{c}(k) [I - \rho \hat{\chi}(k) \hat{c}(k)]^{-1} \hat{\omega}(k) \right\}_{ij}^{\alpha\beta} \quad (3.31)$$

Si se aplica el formalismo matricial a esta ecuación, resulta

$$\hat{h}(k) = \hat{\omega}(k) \hat{c}(k) [I - \rho \hat{\chi}(k) \hat{c}(k)]^{-1} \omega(k) \quad (3.32)$$

La ecuación (3.32) define la transformada de Fourier de una ecuación integral análoga a la definida en el caso de flúidos simples por Ornstein-Zernike (OZ) y relaciona las correlaciones centro-centro de un fluído molecular multicomponente. Su resolución permite obtener las funciones de correlación total centro-centro de un fluído cuyas correlaciones moleculares directas puedan ser expresadas por la aditividad de las correspondientes funciones centro-centro.

3.2.5 APROXIMACION RISM PARA UN FLUIDO MULTICOMPONENTE

El sistema de referencia utilizado en la teoría de perturbaciones que se desarrolla en la presente memoria (capítulo II) es el modelo de centros de interacción, cuyas interacciones moleculares se hacen infinito o cero, según que las moléculas solapen o no. Esto puede ser expresado analíticamente, haciendo que las interacciones establecidas por los diferentes centros de interacción, correspondan a potenciales de esferas rígidas. El potencial intermolecular de nuestro sistema de referencia es así definido por la ecuación (2.3), siendo definido el potencial intercentros por

$$u_{ij}^{\alpha\beta}(r) = \infty \quad r < d_{ij}^{\alpha\beta}$$

$$= -\epsilon_{ij}^{\alpha\beta} \quad r \geq d_{ij}^{\alpha\beta} \quad (3.33)$$

Los sistemas cuyo potencial intermolecular viene definido por estas ecuaciones se denominan fluídos HISM. No es indispensable que $d_{ij}^{\alpha\beta}$, la mínima distancia a la que puedan aproximarse centros diferentes, sea aditiva. Cuando los diámetros de los centros de interacción son aditivos, el fluído HISM puede ser contemplado como un sistema cuyas moléculas están formadas por n_k esferas rígidas (quizás solapadas).

Para un fluído HISM unicomponente, Chandler y Andersen¹⁷ obtuvieron a partir de la aproximación de aditividad de las correlaciones moleculares directas (3.8), y utilizando argumentos físicos, un sistema de ecuaciones integrales no lineales, conocidas comunmente por ecuación RISM, cuya resolución permite obtener de forma aproximada las funciones de correlación total centro-centro $h^{\alpha\beta}(r)$. Mas tarde, los mismos resultados fueron obtenidos a partir de consideraciones de tipo matemático^{30, 31}, utilizando desarrollos "cluster" entre centros de interacción y aplicando técnicas de reducción topológica a estos diagramas. En nuestra generalización de la ecuación RISM a fluídos multicomponentes utilizaremos los argumentos físicos análogos a los empleados por Chandler y Andersen en su trabajo original¹⁷.

Sabemos que la resolución de la ecuación de OZ (3.1) utilizando la aproximación de PY²⁶ requiere utilizar las ecuaciones

$$c_{ij}^{\alpha\beta}(1,2) = 0 \quad \text{Si las moléculas no solapan.} \quad (3.34)$$

$$h_{ij}^{PY}(1,2) = -1 \quad \text{Si las moléculas solapan.} \quad (3.34)$$

La primera de las ecuaciones es aproximada. La segunda, en cambio, es exacta. También, si recordamos que (3.32) ha sido obtenida considerando la aproximación de aditividad (3.8)

$$c_{ij}(1,2) = c_{ij}^0(1,2) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{ij}^{\alpha\beta}(r)$$

Se puede afirmar, haciendo uso de la aproximación de PY (3.34), que

$$c_{ij}^{\alpha\beta}(r) = 0 \quad r > d_{ij}^{\alpha\beta} \quad (3.35)$$

puesto que, si estas funciones no fueran nulas a distancias mayores de las de contacto de los centros, podría darse el caso de que $c(1,2)$ fuera distinta de cero a distancias mayores en las que no existe solapamiento molecular. Por otro lado, la extensión de la relación (3.34) a la función de correlación total centro-centro supone que

$$h_{ij}^{\alpha\beta}(r) = -1 \quad r \leq d_{ij}^{\alpha\beta} \quad (3.36)$$

Las ecuaciones anteriores (3.35) y (3.36), junto a la ecuación (3.29) forman el sistema de ecuaciones buscado, es decir, la ecuación integral RISM definida para un fluido HISM multicomponente

$$h_{ij}^{\alpha\beta}(r) = (2\pi)^{-3} \int \{\hat{\omega} \hat{c} [I - \rho \hat{\chi} \hat{c}]^{-1} \hat{\omega}\}_{ij}^{\alpha\beta} \exp\{i\vec{k} \cdot \vec{r}\} d\vec{k}$$

$$c_{ij}^{\alpha\beta}(r) = 0 \quad r > d_{ij}^{\alpha\beta}$$

$$h_{ij}^{\alpha\beta}(r) = -1 \quad r \leq d_{ij}^{\alpha\beta} \quad (3.37)$$

D. Chandler³¹ utilizando una ecuación similar a la de OZ para fluidos HISM y aplicando los métodos generalizados de desarrollos de Taylor de funcionales, formuló una nueva ecuación integral de las funciones de correlación par centro-centro de equilibrio para un fluido molecular unicomponente

$$\hat{h}(k) = \hat{\omega}(k) \hat{c}(k) [I - \rho \hat{\omega}(k) \hat{c}(k)]^{-1} \hat{\omega}(k)$$

$$[\omega * c * \omega(r)] = \gamma_{\alpha r}(r) \bar{f}_{\alpha r}(r) \quad (3.38)$$

donde

$$\gamma_{\alpha r}(r) = g_{\alpha r}(r) [1 + \bar{f}_{\alpha r}(r)]^{-1}$$

$$\bar{f}_{\alpha r}(r) = \int \delta(r_i^{\alpha}) \delta(r_j^r - r) \left\{ \exp \left[-\rho \sum_{\alpha\beta} u_{\alpha\beta}(|r_i^{\alpha} - r_j^{\beta}|) \right] - 1 \right\} d1 d2$$

Al particularizar estas ecuaciones al modelo HISM, el potencial de esferas rígidas establecido entre sus centros implica que $\bar{f}_{\alpha\gamma}(r) = -1$, para $r < d_{\alpha\gamma}$. Entonces, se puede escribir

$$h_{\alpha r}(r) = -1 \quad r < d_{\alpha r} \quad (3.39)$$

Además $\bar{f}_{\alpha\gamma}(r) = 0$, para $r > R_{\alpha\gamma}$, donde $R_{\alpha\gamma}$ viene determinado por la geometría que presentan las moléculas. Para una molécula formada por dos esferas rígidas, separadas una distancia L , $R_{\alpha\gamma} = d_{\alpha\gamma} + 2L$. Este resultado nos conduce a

$$[\omega * c * \omega(r)]_{\alpha r} = 0 \quad r > R_{\alpha r} \quad (3.40)$$

Una forma de satisfacer la ecuación anterior es considerar $c_{\alpha\gamma}(r) = 0$ para $r > d_{\alpha\gamma}$. Por lo tanto, se pueden establecer las relaciones

$$\begin{aligned} c_{\alpha\gamma}(r) &= 0 & r > d_{\alpha\gamma} \\ h_{\alpha\gamma}(r) &= -1 & r \leq d_{\alpha\gamma} \end{aligned} \quad (3.41)$$

que junto a la ecuación (3.32) constituyen la ecuación RISM obtenida por Chandler y Andersen¹⁷ a partir de argumentaciones físicas análogas a las que han sido aplicadas en nuestro sistema multicomponente. Detengamonos en el carácter de la aproximación con el que ha sido obtenida la ecuación (3.41). Mientras que verifica la anulación de $\{\omega^*c^*\omega(r)\}_{\alpha\gamma}=0$ para todo $r > R_{\alpha\gamma}$, no es cierto lo contrario. La aproximación RISM conduce a considerar $c_{\alpha\gamma}(r)=0$ en el intervalo $d_{\alpha\gamma} < r < R_{\alpha\gamma}$, pues se basa en observar las correlaciones moleculares como suma de las centro-centro de forma independiente.

Como han demostrado Lowden y Chandler¹⁸ en flúidos puros, la teoría describe de forma precisa las propiedades estructurales de los flúidos, no sucediendo lo mismo al calcular las propiedades termodinámicas de éstos, por ejemplo, la ecuación de estado⁴⁰. Mientras que en la aproximación de PY⁴¹ la ecuación de estado de un flúido procedente de la compresibilidad da valores mayores que los obtenidos a partir del teorema del virial, en la teoría RISM sucede lo contrario. Obviamente, la reducción del factor de compresibilidad obtenido no es independiente de la anulación de las funciones de correlación $c_{\alpha\gamma}(r)$ en el intervalo $d_{\alpha\gamma} < r < R_{\alpha\gamma}$.

Ladanyie y Chandler³⁰ y posteriormente Chandler³¹ demostraron a partir de desarrollos "cluster" basados en la función de correlación centro-centro que la función $h_{\alpha\gamma}(r)$ exacta, y por lo tanto $g_{\alpha\gamma}(r)$, presentaba discontinuidad en $r=d_{\alpha\gamma}$ y picos (disconti

nidad en su derivada) en

$$r = |d_{\alpha\eta} \pm L_{\eta\gamma}| \quad 1 \leq \eta \leq n$$

Estas singularidades también son presentadas por las funciones de correlación aproximadas obtenidas por la teoría RISM.

Podemos establecer otra propiedad del sistema RISM, si recordamos que en la aproximación de PY para un fluido multicomponente formado por esferas rígidas de diámetro d_{ij} se verifica

$$c_{ij}(r) = 0 \quad r > d_{ij}$$

y

$$h_{ij}(r) = -1 \quad r \leq d_{ij}$$

A partir de esta consideración los mismos autores han demostrado como en la aproximación RISM se verifica

$$\lim_{L_{\alpha\gamma} \rightarrow \infty} [c_{\alpha\gamma}(r, \rho)] = c_{\alpha\gamma}^{PY}(r, \rho, \rho_1, \dots, \rho_n)$$

y que

$$\lim_{L_{\alpha\gamma} \rightarrow \infty} [h_{\alpha\gamma}(r, \rho)] = h_{\alpha\gamma}^{PY}(r, \rho, \rho_1, \dots, \rho_n)$$

Pudiendo afirmar, por consiguiente, que las funciones de correlación centro-centro son equivalentes en el caso límite $L_{ii}^{\alpha\gamma} \rightarrow \infty$ a las funciones obtenidas por la aproximación de PY en un fluido multicomponente formado por $\sum_i n_i$ esferas rígidas. Un hecho equivalente

se produce cuando las esferas se sitúan de forma concéntrica a los centros de masas moleculares, es decir cuando $L_{ii}^{\alpha\gamma} \rightarrow 0$. En este caso, las funciones de correlación centro-centro son equivalentes a la función de correlación de un fluido de esferas rígidas del mismo diámetro, a la misma densidad, dada por la aproximación de PY.

Estas consideraciones llevaron a Chandler³¹ a afirmar: "Aunque no existe fundamento riguroso en la obtención de la ecuación RISM, ya sea desde un punto de vista físico¹⁷, o bien desde el punto de vista matemático³¹, podemos entender el carácter cualitativamente exacto de la propia ecuación. Ello se debe a que procede de una generalización de la teoría de PY desarrollada para fluidos simples; y es una generalización importante pues incorpora el acoplamiento de dos rasgos físicos fundamentales, como son las interacciones inter e intramoleculares".

La exactitud de la ecuación RISM ha sido justificada, en primer lugar, a partir de criterios físicos¹⁷, los mismos que han sido utilizados en la presente memoria para su aplicación a sistemas multicomponentes, y, posteriormente, tras enunciar las propiedades límites de la ecuación y su analogía con la aproximación de PY, puede decirse que es una fórmula adecuada de interpolación de ésta en la región $0 < L_{ii}^{\alpha\gamma} < \infty$.

3.3 FORMULACION VARIACIONAL DE LA ECUACION RISM

A menudo, las ecuaciones integrales que definen las funciones de correlación de un fluido no pueden ser resueltas analíticamente; dando paso así, a la aplicación de métodos numéricos en su resolución. La precisión de éstos viene determinada por los errores de truncación, de redondeo, o bien, si se emplean métodos de iteración por la velocidad de convergencia. Una forma de eludir estas dificultades es empleando formulaciones variacionales. Lebowitz y Zomick²⁹ utilizaron este camino al resolver la ecuación de PY de un fluido multicomponente formado por esferas rígidas no aditivas. Chandler y col.^{17,18} emplearon el mismo método al resolver la ecuación RISM de un sistema unicomponente. A partir de estas experiencias trataremos a continuación de obtener la formulación variacional que corresponde a un fluido RISM multicomponente.

3.3.1 PRINCIPIO VARIACIONAL

El objetivo que persigue la formulación variacional de la ecuación integral de OZ reside en encontrar una funcional I , que dependiendo de las funciones de correlación moleculares directas, verifique la relación

$$\frac{\delta(1/2VI)}{\delta c_{ij}(1,2)} = 1/2 \rho_i \rho_j g_{ij}(1,2) = 1/2 \{ \rho_i \rho_j + \rho_i \rho_j h_{ij}(1,2) \} \quad (3.42)$$

donde V es el volumen ocupado por el sistema. Antes de entrar en la obtención de la funcional I , haremos dos consideraciones de tipo matemático. En primer lugar, demostraremos, teniendo en cuenta la aditividad de $c_{ij}(1,2)$ (3.8), que si existe I se verifica

$$\frac{\delta \frac{1}{2} V I}{\delta c_{ij}^{\alpha\beta}} = \frac{1}{2} \rho_i \rho_j g_{ij}^{\alpha\beta}(\vec{r}, \vec{r}') \quad (3.43)$$

En efecto, empleando el concepto de derivada funcional, tenemos

que

$$\begin{aligned} \frac{\delta \frac{1}{2} V I}{\delta c_{ij}^{\alpha\beta}(\vec{r}, \vec{r}')} &= \int \left\{ \frac{\delta (\frac{1}{2} V I)}{\delta c_{ij}^{\alpha\beta}} \sum_{\alpha' \beta'} \frac{\delta c_{ij}^{\alpha' \beta'}(\vec{r}_i' - \vec{r}_j'')}{\delta c_{ij}^{\alpha\beta}(\vec{r}, \vec{r}')} \right\} d1 d2 = \\ &= \int \left\{ \frac{\delta \frac{1}{2} V I}{\delta c_{ij}(1,2)} \delta(\vec{r}_i'(1) - \vec{r}) \delta(\vec{r}_j''(2) - \vec{r}') \right\} d1 d2 \end{aligned}$$

Sí además, tenemos en cuenta las ecuaciones (3.27) y (3.42) y que

$\vec{r}_k^Y(n) = \vec{R}_k(n) + \vec{I}_k^Y(n)$ comprobaremos que se cumple (3.43) c.s.q.d.

$$\begin{aligned} \frac{\delta \frac{1}{2} V I}{\delta c_{ij}^{\alpha\beta}(\vec{r}, \vec{r}')} &= \int \left[\frac{1}{2} \rho_i \rho_j g_{ij}(1,2) \delta(\vec{R}_i(1) + \vec{I}_i^{\alpha}(1) - \vec{r}) \delta(\vec{R}_j(2) + \vec{I}_j^{\beta}(2) - \vec{r}') \right] d1 d2 \\ &= \frac{1}{2} \rho_i \rho_j g_{ij}^{\alpha\beta}(\vec{r}, \vec{r}') \end{aligned} \quad (3.44)$$

En segundo lugar, se puede sustituir la función de correlación to tal que aparece en el segundo miembro de la ecuación (3.42) por su valor expresado por el formalismo de diagramas. Esto nos permi tirá expresar la misma ecuación como

$$\begin{aligned} \frac{\delta \frac{1}{2} V I}{\delta c_{ij}(1,2)} &= \frac{1}{2} \rho_i \rho_j + \rho_i \rho_j h_{ij}(1,2) = \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \bigcirc \bigcirc + \bigcirc - \bigcirc + \bigcirc \bullet - \bigcirc + \bigcirc \bullet \bullet - \bigcirc + \dots \right. \\ &\quad \left. + \bigcirc \bullet \bullet \bullet - \dots - \bullet \bullet \bullet - \bigcirc + \dots \right\} \end{aligned} \quad (3.45)$$

donde el término $\rho_i \rho_j$ ha sido sustituido por el diagrama de dos círculos blancos no enlazados.

3.3.2 CONSTRUCCION DE LA FUNCIONAL I

La ecuación (3.45) resulta ser la formulación de una derivada funcional bajo el formalismo de diagramas. Morita e Hiroike³⁹ enunciaron la siguiente propiedad de las derivadas funcionales (Lema 2, Ref. 39):

"Dado un diagrama no marcado Γ , formado exclusivamente por círculos negros, unidos por enlaces F (en nuestro caso, las funciones de correlación directas moleculares $c_{ij}(m,n)$), la derivada funcional de Γ con respecto a una de las funciones F , por ejemplo $F_{kl}(p,q)$, viene dada por:

$$\frac{\delta \Gamma}{\delta F_{kl}(p,q)} = \frac{1}{2} \cdot \left\{ \text{Sumas de todos los diagramas no marcados, topologicamente diferentes, que se obtienen suprimiendo un enlace en el diagrama original } \Gamma, \text{ y sustituyendo sus extremos por los círculos blancos } (k,p), (l,q) \right\}$$

A partir de este enunciado y observando las características de los diagramas que componen el segundo miembro de la ecuación (3.45) podemos deducir que la funcional I estará formada por los diagramas que resultan al enlazar entre sí los círculos blancos de cada una de las cadenas de (3.45) y transformándolos en círculos negros. De esta manera, el diagrama que resulta al enlazar una cadena es un anillo con un número de enlaces igual al de círculos de la cadena de la que se ha obtenido; evidentemente, el anillo posee un enlace más que la cadena correspondiente. Según esto, tenemos

que VI puede ser expresado mediante la serie

$$VI = \text{diagrama 1} + \text{diagrama 2} + \text{diagrama 3} + \text{diagrama 4} + \dots + \text{diagrama n} + \dots \quad (3.46)$$

A partir del segundo sumando, cada término se forma por adición de un círculo negro al diagrama que le precede. Si logramos obtener el valor de la suma de esta serie de anillos se habrá conseguido encontrar la formulación variacional de la ecuación RISM de nuestro sistema.

Representemos por $VR^{(n)}$ el valor de un anillo que contiene n enlaces. El anillo procede de una cadena de $n-1$ enlaces en la que se han unido sus dos círculos blancos $(i,1)$ y $(j,2)$ por medio de un enlace $c_{ji}(2,1)$, transformándose éstos, simultáneamente, en círculos negros. Por esta razón, se verifica la relación

$$VR^{(n)} = \frac{1}{\sigma} \sum_{i,j} \int c_{ji}(2,1) C_{ij}^{n-1}(1,2) d1 d2 \quad (3.47)$$

donde σ es el número de simetría del anillo. Dada la estructura de este tipo de diagramas se puede afirmar que si los círculos del anillo son distinguibles, cada una de las n permutaciones cíclicas de los n círculos conduce a un diagrama topológicamente equivalente a uno dado por medio de un giro de 180° alrededor de un eje situado en su plano. De esta forma, considerando que cualquier permutación de círculos que no sea cíclica conduce siempre a un diagrama topológicamente diferente, el número de simetría será $\sigma=2n$. La definición de la funcional R por

$$R = \sum_{n \geq 2} R^{(n)} \quad (3.48)$$

nos permite escribir la ecuación (3.46) de la forma

$$\frac{1}{2}VI = \bullet \text{---} \bullet + VR \quad (3.49)$$

El siguiente paso para determinar la funcional I será obtener el valor de las funcionales R y $R^{(n)}$. La aproximación de aditividad (3.8) y la expresión del valor de la suma de una serie de cadenas $C_{ij}(1,2)$ dada por la ecuación (3.25) nos permite escribir el valor de un anillo de n eslabones, a partir de la ecuación (3.47),

$$R^{(n)} = \frac{p_i p_j}{2\eta(2\eta)^3 V} \left\{ \sum \left(\hat{c}_{ji}^{\beta\alpha}(\kappa) \hat{c}_{ik}^{\alpha'x}(\kappa) \left[\left\{ \rho \hat{\chi}(\kappa) \hat{c}(\kappa) \right\}^{n-2} \right]_{\kappa j}^{\alpha\beta'} \right) \times \right. \\ \left. \times \left[\int \exp \{ i k' r_i^r(m) - i k' r_j^{r'}(4) \} d4 \right] \times \left[\int \exp \{ i (k r_j^{\beta'}(2) - k' r_j^{\beta'}(2)) \} \right] d\vec{k} d\vec{k}' \right\} \quad (3.50)$$

Ahora bien, si

$$\int \exp \{ i k' r_p^r(m) - i k' r_p^{r'}(m) \} dm = (2\pi)^3 \delta(\kappa' - \kappa) \int \exp \{ i k' l_p^r(m) - k l_p^{r'}(m) \} dQ_p(m)$$

la ecuación (3.50) puede transformarse al integrar sobre \vec{k}' en

$$R^{(n)} = \frac{p_i p_j}{2\eta(2\eta)^3} \left\{ \sum \hat{c}_{ji}^{\beta\alpha} \hat{c}_{ik}^{\alpha'x} \left[\left\{ \rho \hat{\chi} \hat{c} \right\}^{n-2} \right]_{\kappa j}^{\alpha\beta'} \hat{\omega}_i^{\alpha\alpha'} \hat{\omega}_j^{\beta\beta'} \right\} d\vec{k} \quad (3.51)$$

Teniendo en cuenta la definición de la matriz $\hat{\chi}(k)$ (3.20) podemos escribir

$$p_i p_j \hat{c}_{ji}^{\beta\alpha} \hat{c}_{ik}^{\alpha'x} \left[\left(\rho \hat{\chi} \hat{c} \right)^{n-2} \right]_{\kappa j}^{\alpha\beta'} \hat{\omega}_i^{\alpha\alpha'} \hat{\omega}_j^{\beta\beta'} = \\ = \sum_{i'j'} \left\{ \left(\rho \hat{\chi}_{ii'}^{\alpha\alpha'} \hat{c}_{ik}^{\alpha'x} \right) \left[\left(\rho \hat{\chi} \hat{c} \right)^{n-2} \right]_{\kappa j'}^{\alpha\beta'} \left(\rho \hat{\chi}_{j'j}^{\beta\beta'} \hat{c}_{ji}^{\beta\alpha} \right) \right\}$$

lo cual permite expresar (3.51) de la forma

$$R^{(n)} = \frac{(2\pi)^{-3}}{2\pi} \int \left\{ \sum_{i,\alpha} \sum_{j,\beta} \left[\left(\sum_{i,\alpha} \rho \hat{\chi}_{ii}^{\alpha\alpha} \hat{c}_{i\alpha}^{\alpha\alpha} \right) \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \left[\rho \hat{\chi} \hat{c} \right]_{ij}^{\beta\beta} \times \left[\sum_{j,\beta} \rho \hat{\chi}_{jj}^{\beta\beta} \hat{c}_{ji}^{\beta\beta} \right] \right] \right\} d\vec{k}$$

y, si reagrupamos los diferentes productos matriciales, obtenemos

$$R^{(n)} = \frac{1}{2} (2\pi)^{-3} \int \left\{ \sum_{i,\alpha} \left[\frac{1}{n} \left(\rho \hat{\chi} \hat{c} \right)^n \right]_{ii}^{\alpha\alpha} \right\} d\vec{k} \quad (3.52)$$

Observemos que la suma que contiene el integrando de (3.52) se efectúa sobre los elementos de la diagonal principal de la matriz $1/n (\rho \hat{\chi} \hat{c})^n$, de modo que

$$\sum_{i,\alpha} \left[\frac{1}{n} \left(\rho \hat{\chi} \hat{c} \right)^n \right]_{ii}^{\alpha\alpha} = \text{Tr} \left[\frac{1}{n} \left(\rho \hat{\chi} \hat{c} \right)^n \right]$$

En definitiva, el valor de un anillo de n eslabones $R^{(n)}$ viene dado por la ecuación

$$R^{(n)} = \frac{1}{2} (2\pi)^{-3} \int \text{Tr} \left[\frac{1}{n} \left(\rho \hat{\chi} \hat{c} \right)^n \right] d\vec{k} \quad (3.53)$$

El cálculo de una serie de anillos R puede llevarse a cabo substituyendo (3.53) en (3.48). Si, además, tenemos en cuenta que en virtud de la ley suma de matrices, la suma de las trazas de un conjunto de matrices es igual a la traza de la matriz suma, tenemos que

$$R = \frac{1}{2} (2\pi)^{-3} \int \left\{ \text{Tr} \left[\frac{1}{2} \left(\rho \hat{\chi} \hat{c} \right)^2 \right] + \text{Tr} \left[\frac{1}{3} \left(\rho \hat{\chi} \hat{c} \right)^3 \right] + \dots \right\} d\vec{k}$$

o bien que

$$R = \frac{1}{2} (2\pi)^{-3} \int \left\{ \text{Tr} \left[\left\{ \rho \hat{\chi} \hat{c} + \frac{1}{2} \left(\rho \hat{\chi} \hat{c} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\rho \hat{\chi} \hat{c} \right)^3 + \dots \right\} - \left(\rho \hat{\chi} \hat{c} \right) \right] \right\} d\vec{k} \quad (3.54)$$

Haciendo uso de las propiedades del algebra de matrices, podemos expresar la ecuación anterior de la forma

$$-x - \frac{1}{2}x^2 - \frac{1}{3}x^3 - \dots = L(I-x)$$

$$\text{Tr } L(I-x) = L \det(I-x)$$

$$R = -\frac{1}{2}(2n)^3 \int \{ \text{Tr}[\rho \hat{\chi} \hat{c}] + L \det[I - \rho \hat{\chi} \hat{c}] \} d\vec{k} \quad (3.55)$$

Obtenida la suma de la serie de anillos, necesitamos conocer el valor del diagrama

$$\bullet \text{---} \bullet \quad (3.56)$$

para completar la expresión de la funcional I, expresada por la ecuación (3.49). Si el número de simetría del diagrama es dos, utilizando la relación entre diagramas marcados y no marcados (3.5), podemos calcular su valor por la relación

$$\bullet \text{---} \bullet = \frac{1}{2} \sum_{(i,1)} \sum_{(j,2)} \bullet \text{---} \bullet = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \rho_i \rho_j c_{ij}(1,2) d1 d2 \quad (3.57)$$

Introduciendo la aproximación de aditividad, (3.57) puede escribirse, después de integrar respecto a \vec{k} , como

$$\bullet \text{---} \bullet = \frac{V}{2} \rho^2 \sum_{i,\alpha} \sum_{j,\beta} x_i x_j \hat{c}_{ij}^{\alpha\beta}(0) \quad (3.58)$$

Sustituyendo (3.55) y (3.58) en la ecuación (3.49), nos queda la funcional I expresada en términos de las funciones

de correlación centro-centro

$$I = \rho^2 \sum_{i,\alpha} \sum_{j,\beta} x_i x_j \hat{c}_{ij}^{\alpha\beta}(0) - (2\pi)^{-3} \int \left\{ \text{Tr}[\rho \hat{\chi}(k) \hat{c}(k)] + L \det[I - \rho \hat{\chi}(k) \hat{c}(k)] \right\} d\vec{k} \quad (3.59)$$

3.3.3 FORMULACION VARIACIONAL DE LA APROXIMACION RISM

Conocida la funcional I del sistema, se puede formular el sistema de ecuaciones RISM resultante a partir de las ecuaciones (3.35), (3.36) y (3.43)

$$\begin{aligned} \frac{\delta \frac{1}{2} V I}{\delta c_{ij}^{\alpha\beta}(r)} &= 0 & r \leq d_{ij}^{\alpha\beta} \\ c_{ij}^{\alpha\beta}(r) &= 0 & r > d_{ij}^{\alpha\beta} \end{aligned} \quad (3.60)$$

Su resolución permite obtener las transformadas de Fourier de las funciones de correlación centro-centro, $\hat{c}_{ij}^{\alpha\beta}(k)$, que al ser sustituidas en la ecuación (3.29) nos determinan las transformadas de Fourier de las funciones de correlación total centro-centro, $\hat{h}_{ij}^{\alpha\beta}(k)$, y por consiguiente, las funciones de distribución respectivas.

3.4 ECUACION DE LA COMPRESIBILIDAD DE UN SISTEMA MULTICOMPONENTE. APLICACION A UN FLUIDO RISM

Actualmente las propiedades termodinámicas de un fluido HISM se obtienen utilizando ecuaciones de estado semiempíricas⁴². Como ya se ha comentado anteriormente, los errores inherentes a la

aproximación RISM impiden utilizar esta vía para obtener las propiedades termodinámicas de estos sistemas. A pesar de esta limitación, hemos formulado la ecuación de la compresibilidad para un fluido HISM multicomponente en términos de las funciones de correlación centro-centro, con el fin de disponer de una formulación teórica completa de estos sistemas.

Si se conoce la distribución de las partículas en un fluido, se pueden obtener las propiedades termodinámicas del mismo. Las fluctuaciones en la composición de un colectivo macrocanónico permiten relacionar propiedades termodinámicas, tales como la compresibilidad isotérmica o la ecuación de estado, con las funciones de correlación moleculares totales que definen al sistema. Aprovecharemos esta propiedad, afín de obtener la ecuación de estado de un fluido molecular multicomponente en función de las correlaciones moleculares directas. La ecuación de estado del sistema viene definida por la relación termodinámica

$$\beta \left. \frac{\partial p}{\partial \rho} \right|_{T,V} = \sum_i x_i \beta \left. \frac{\partial p}{\partial \rho_i} \right|_{T,V, N_m \neq i} \quad (3.61)$$

o bien, empleando la ecuación de Gibbs-Duhem por

$$\beta \left. \frac{\partial p}{\partial \rho_i} \right|_{T,V, N_m \neq i} = V \sum_j \rho_j A_{ij} \quad (3.62)$$

donde A_{ij} es el elemento de la matriz A, equivalente a

$$A_{ij} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} \right)_{T,V, N_m \neq i} \quad (3.63)$$

y μ_i el potencial químico del componente i en la mezcla.

3.4.1 FLUCTUACIONES EN LA COMPOSICION Y ECUACION DE ESTADO

La relación entre la ecuación de estado y las fluctuaciones en la composición del sistema, $\langle (N_i - \bar{N}_i) \cdot (N_j - \bar{N}_j) \rangle$, se lleva a cabo a partir de la relación

$$\langle (N_i - \bar{N}_i)(N_j - \bar{N}_j) \rangle = \langle N_i N_j \rangle - \langle N_i \rangle \langle N_j \rangle \quad (3.64)$$

ya que

$$\langle N_i N_j \rangle - \langle N_i \rangle \langle N_j \rangle = V B_{ij} \quad (3.65)$$

siendo B_{ij} los elementos de la matriz B, definida por

$$B_{ij} = \frac{kT}{V} \left(\frac{\partial N_i}{\partial \eta_j} \right)_{T, V, N_k \neq j} \quad (3.66)$$

y las matrices A y B están relacionadas por la expresión

$$AB = \frac{kT}{V} I \quad (3.67)$$

siendo I la matriz unidad. Teniendo en cuenta (3.67), las fluctuaciones en la composición y la ecuación de estado (3.61) quedan ligadas por

$$\beta \frac{\partial p}{\partial p_j} \Big|_{T, V, N_k \neq j} = \sum_i \rho_i B^{-1} \Big|_{ij} \quad (3.68)$$

3.4.2 FLUCTUACIONES EN LA COMPOSICION Y FUNCIONES DE CORRELACION

Las fluctuaciones en la composición de un colectivo macrocanónico están relacionadas con la función de correlación molecular total $h_{ij}(1,3)$ por

$$\langle N_i N_j \rangle - \langle N_i \rangle \langle N_j \rangle = V \delta_{ij} \rho_i + V \rho_i \rho_j \Omega^{-1} \int h_{ij}(1,3) d3 \quad (3.69)$$

Teniendo en cuenta (3.65) podemos obtener los elementos B_{ij} de la matriz B por

$$B_{ij} = \delta_{ij} \rho_i + \rho_i \rho_j \int h_{ij}(1,3) d3 \quad (3.70)$$

o bajo el formalismo matricial por

$$B = \Omega \hat{\rho}^{1/2} \left[I + \int \hat{\rho}^{1/2} h(1,3) \hat{\rho}^{1/2} d3 \right] \hat{\rho}^{1/2} \quad (3.71)$$

siendo h una matriz $r \times r$ de las funciones de correlación molecular total y $\hat{\rho}$ es (Ω^{-1} veces) la matriz diagonal $r \times r$ de densidad

$$h \equiv \begin{vmatrix} h_{11} & h_{12} & \dots & h_{1r} \\ h_{21} & h_{22} & \dots & h_{2r} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ h_{r1} & h_{r2} & \dots & h_{rr} \end{vmatrix} \quad \hat{\rho} \equiv \Omega^{-1} \begin{vmatrix} \rho_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \rho_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \rho_r \end{vmatrix}$$

Según (3.71) la matriz inversa de B, vendrá dada por

$$B^{-1} = \Omega^{-1} \hat{\rho}^{-1/2} \left[I + \int \hat{\rho}^{1/2} h(1,3) \hat{\rho}^{1/2} d3 \right]^{-1} \hat{\rho}^{-1/2} \quad (3.72)$$

teniendo en cuenta que

$$[I + \int \hat{\rho}^{1/2} h(1,3) \hat{\rho}^{1/2} d3]^{-1} = [I - \int \hat{\rho}^{1/2} c(1,3) \hat{\rho}^{1/2} d3] \quad (3.73)$$

los elementos $B^{-1}|_{ij}$ son obtenidos a partir de

$$B^{-1}|_{ij} = \delta_{ij} \rho_i^{-1} - \Omega^{-1} \int c_{ij}(1,3) d3 \quad (3.74)$$

y sustituyendo (3.74) en (3.68), la ecuación de estado del sistema en términos de las correlaciones moleculares directas resulta

$$\beta \left. \frac{\partial P}{\partial \rho_i} \right|_{T, V, N_k \neq i} = 1 - \sum_j \rho_j \Omega^{-1} \int c_{ji}(1,3) d3 \quad (3.75)$$

3.4.3 ECUACION DE ESTADO DE UN FLUIDO RISM MULTICOMPONENTE

La teoría RISM lleva implícita la aproximación de aditividad en las funciones de correlación directas moleculares (3.8), es decir

$$c_{ij}(1,3) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{ij}^{\alpha\beta}(|\vec{r}_i^{\alpha}(1) - \vec{r}_j^{\beta}(3)|) \quad (3.76)$$

donde $c_{ij}^{\alpha\beta}(r)$ denota a las funciones de correlación centro-centro. La integral

$$\Omega^{-1} \int c_{ij}(1,3) d3$$

que define la ecuación de estado del sistema, a través de (3.75), puede ser evaluada con la ayuda de la aproximación (3.76)

$$\Omega^{-1} \int c_{ij}^{\alpha\beta}(1,3) d3 = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \Omega^{-1} \int c_{ij}^{\alpha\beta}(r') d3$$

donde $r' = |\vec{r}'| = |\vec{r}_i^{\alpha}(1) - \vec{r}_j^{\beta}(3)|$. Ahora bien, si tenemos en cuenta que

$$\Omega^{-1} \int c_{ij}^{\alpha\beta}(r') d3 = \int c_{ij}^{\alpha\beta}(r) dr$$

ya que

$$\Omega^{-1} \int c_{ij}^{\alpha\beta}(r') \delta(r-r') d3 = c_{ij}^{\alpha\beta}(r)$$

y si consideramos que $c_{ij}^{\alpha\beta}(r)$ y su transformada de Fourier $\hat{c}_{ij}^{\alpha\beta}(k)$ están relacionadas en $k=0$ por

$$\int c_{ij}^{\alpha\beta}(r) dr = \hat{c}_{ij}^{\alpha\beta}(0)$$

Obtendremos, como resultado final, los términos $\left. \frac{\partial p}{\partial \rho_j} \right|_{T,V,N_{k \neq j}}$ en función de las correlaciones centro-centro

$$\rho \left. \frac{\partial p}{\partial \rho_j} \right|_{T,V,N_{k \neq j}} = 1 - \sum_i \rho_i \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \hat{c}_{ij}^{\alpha\beta}(0) \quad (3.77)$$

La ecuación de estado del sistema puede ser escrita tras sustituir (3.77) en (3.61) e integrar la expresión analítica resultante respecto a la densidad. El factor de compresibilidad de un sistema RISM multicomponente vendrá dado de esta manera por

$$\beta p / \rho = 1 - \rho \sum_i \sum_j x_i x_j \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \int_0^{\rho} \rho' \hat{c}_{ij}^{\alpha\beta}(0) d\rho' \quad (3.78)$$

CAPITULO IV

RESOLUCION DE LA ECUACION RISM, PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ECUACION DE ESTADO DE UN FLUIDO RISM MULTICOMPONENTE, TIPO (X-X,Y)

4.1 INTRODUCCION

En este capítulo se aborda la resolución de la ecuación integral RISM (3.37) para una mezcla binaria, formada por partículas que están definidas por dos esferas rígidas fusionadas (dumbbells) (X-X) y una esfera rígida (Y), respectivamente. La resolución se lleva a cabo a partir de la formulación variacional de la propia ecuación y la aproximación RISM (3.60), siguiendo los métodos de cálculo desarrollados por Lowden y Chandler¹⁸ para fluidos puros. Las técnicas de cálculo elaboradas por nosotros son constatadas mediante tests apropiados, consistentes con la propia teoría.

Las funciones de distribución átomo-átomo obtenidas por la teoría RISM contienen una información estructural considerable. Así, se podrán observar los cambios de la estructura del fluido al variar la composición de la mezcla, y estudiar la influencia de la geometría de las partículas en la disposición espacial de las moléculas en el estado líquido⁴³.

Por otro lado, ya hemos comentado anteriormente, la influencia de los potenciales fuertemente repulsivos al definir la estructura de los líquidos reales no asociados. El modelo RISM reproduce con una buena precisión las propiedades estructurales (por ejemplo, los factores de estructura) de algunos líquidos moleculares, como son N_2 , Cl_4C , C_6H_6 , etc.¹⁰. De acuerdo con éstos resultados, hemos abordado el estudio de la estructura de la mezcla N_2/Ar a la temperatura de solidificación del argon, 84 K.

Finalmente, se ha obtenido la ecuación de estado de la mezcla HISM a partir de la ecuación de la compresibilidad, utilizando la aproximación RISM.

4.2 RESOLUCION DE LA ECUACION RISM PARA LA MEZCLA (X-X,Y)

Como hemos señalado en la introducción del capítulo, el sistema para el cual resolvemos la ecuación integral RISM (3.37) es una mezcla binaria, cuyas partículas vienen representadas por dos esferas rígidas idénticas fusionadas, y por una esfera rígida, respectivamente (Figura 4.1)

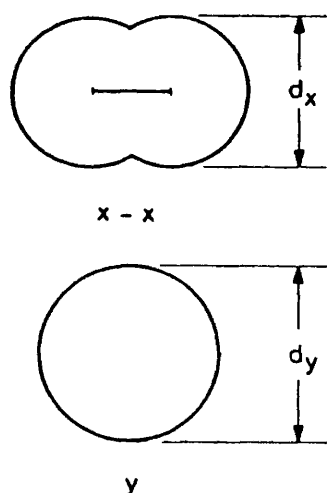


FIG. 4.1

Sí $\hat{A}(k)$ denota cualesquiera de las matrices centro-centro $\hat{h}(k)$, $\hat{g}(k)$ ó $\hat{c}(k)$, que definen la ecuación integral RISM en su formulación matricial (3.32) de nuestro sistema, podrá ser formulada como

$$\hat{A}(k) \equiv \begin{pmatrix} \hat{A}_{11}''(k) & \hat{A}_{12}''(k) & \hat{A}_{13}''(k) \\ \hat{A}_{21}''(k) & \hat{A}_{22}''(k) & \hat{A}_{23}''(k) \\ \hat{A}_{31}''(k) & \hat{A}_{32}''(k) & \hat{A}_{33}''(k) \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \hat{A}_{xx} & \hat{A}_{xy} & \hat{A}_{yz} \\ \hat{A}_{yx} & \hat{A}_{yy} & \hat{A}_{yz} \\ \hat{A}_{zx} & \hat{A}_{zy} & \hat{A}_{zz} \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \hat{A}_1 & \hat{A}_2 & \hat{A}_3 \\ \hat{A}_1 & \hat{A}_2 & \hat{A}_3 \\ \hat{A}_1 & \hat{A}_2 & \hat{A}_3 \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

La primera de las matrices refleja la notación dada en el capítulo anterior, la segunda considera que la partícula X-X presenta centros de la misma naturaleza y por último, la tercera asume la equivalencia matemática de las funciones de correlación establecidas entre centros iguales de una misma especie. Como vemos, son tres las funciones que definen las matrices de correlación del sistema, de acuerdo con los tres tipos de interacciones establecidas entre sus centros (interacciones X-X, X-Y e Y-Y; ó bien, empleando la notación numérica, interacciones 1-1, 1-2 y 2-2, siendo 1, el subíndice que denota a los centros del componente no esférico). Los factores de estructura intramoleculares que definen a la matriz $\hat{\omega}(k)$ vienen dados por las ecuaciones (3.17) y (3.18). El apéndice A recoge la obtención de una expresión analítica para los

factores de estructura de moléculas rígidas. Para nuestro sistema $\hat{\omega}(k)$ toma el valor

$$\hat{\omega}(k) \equiv \begin{vmatrix} 1 & \hat{\omega} & 0 \\ \hat{\omega} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (4.2)$$

donde $\hat{\omega} = \frac{\sin kL}{kL}$ y L es la distancia de separación entre centros de una misma molécula. El valor de los elementos diagonales de la matriz $\hat{\omega}(k)$ son la unidad. Por último, para terminar de caracterizar la ecuación integral RISM, recordemos que la notación $[]^{-1}$ denota la matriz inversa, I es la matriz unidad y $\hat{\chi}(k)$ en la matriz cuyos elementos vienen definidos por la ecuación (3.20).

Una vez definidos los componentes de la ecuación RISM, desarrollando la ecuación se puede obtener las expresiones que definen a cada una de las funciones de correlación totales centro-centro

$$\begin{aligned} \hat{h}_{xx}(k) &\equiv \hat{h}_1(k) = \Delta^{-1}(1+\hat{\omega})^2 \{ \hat{c}_1 - \rho x_1 (\hat{c}_1 \hat{c}_3 - \hat{c}_1^2) \} \\ \hat{h}_{xy}(k) &\equiv \hat{h}_2(k) = \Delta^{-1}(1+\hat{\omega}) \hat{c}_2 \\ \hat{h}_{yy}(k) &\equiv \hat{h}_3(k) = \Delta^{-1}(1+\hat{\omega}) \{ \hat{c}_3(1+\hat{\omega})^{-1} - 2\rho x_1 \hat{c}_1 \hat{c}_3 - \hat{c}_1^2 \} \end{aligned} \quad (4.3)$$

donde Δ es el determinante de la matriz $|I - \rho \hat{\chi} \hat{C}|$

$$\Delta = 1 - 2\rho \{ x_1 \hat{c}_1 (1+\hat{\omega}) + \frac{1}{2} x_2 \hat{c}_3 + \rho x_1 x_2 (1+\hat{\omega}) [\hat{c}_1 \hat{c}_3 - \hat{c}_1^2] \} \quad (4.4)$$

A partir de (4.3), el cálculo de la transformada de Fourier de $h_1(r)$ requiere, previamente, conocer las funciones de correlación centro-centro $c_1(r)$. Aplicaremos un método variacional para obtenerlas, lo cual simplificará enormemente la labor de computación. A continuación, el cálculo de las funciones de correlación total $h_1(r)$, ó de la función de distribución radial $g_1(r)$, exigirá deshacer la transformada de Fourier $\hat{h}_1(k)$, respectiva.

4.2.1 CALCULO DE LAS FUNCIONES DE CORRELACION CENTRO-CENTRO

En el capítulo anterior generalizamos la formulación variacional de la ecuación integral RISM para un fluido multicomponente. La funcional I definida en (3.59) permite enunciar un sistema de ecuaciones (3.60), cuya resolución define las funciones de correlación centro-centro $\hat{c}_1(k)$.

El integrando de la funcional I decrece de forma oscilatoria respecto al número de ondas k , en un orden de magnitud de k^{-2} . Sin embargo, para su utilización en los cálculos numéricos, conviene que su anulación sea lo más rápida posible. Por ello, si sumamos y restamos a la ecuación (3.59) el término

$$\frac{1}{2} \rho^2 \sum_{i,j} \sum_{\lambda,\mu} (2\pi)^{-3} \int \hat{c}_{ij}^{\lambda\mu}(k) dk \quad (4.5)$$

teniendo en cuenta, que

$$\sum_{i,\lambda} \sum_{j,\mu} \hat{c}_{ij}^{\lambda\mu}(k) \hat{c}_{ji}^{\mu\lambda}(k) = \text{Tr} [\hat{C}^2(k)]$$

donde $\hat{C}(k)$ denota la matriz cuyos elementos vienen definidos por

la relación

$$\hat{C}_{ij}^{\lambda\mu}(k) = x_i \hat{C}_{ij}^{\lambda\mu}(k)$$

y que

$$\frac{1}{2} \rho^2 \sum_{i,j} x_i x_j \int c_{ij}^{\lambda\mu}(r) dr = \frac{1}{2} \rho^2 (2\eta)^{-3} \int dk [\hat{C}(k)] dk$$

obtenemos

$$I = \rho^2 \sum_{i,j} x_i x_j \int (c_{ij}^{\lambda\mu}(r) + \frac{1}{2} c_{ij}^{\lambda\mu}(r)) dr - (2\eta)^{-3} \int dk \{ \text{Tr} [\rho \hat{\chi}(k) \hat{C}(k) + \frac{1}{2} \rho \hat{C}(k)] + L \det [I - \rho \hat{\chi}(k) \hat{C}(k)] \} \quad (4.6)$$

decreciendo la funcional I, respecto a k, en un orden de magnitud de k^{-3} 1.8.

La resolución numérica de las ecuaciones (3.60) se realiza aproximando las funciones de correlación centro-centro $c_1(r)$ por el polinomio

$$c_1(r) = \eta(d_1 - r) \sum_{k=1}^n a_k^1 (r/d_1 - 1)^{k-1} \quad (4.7)$$

donde $\eta(x)$ caracteriza a la función paso unidad

$$\eta(x) = 0 \quad x < 0$$

$$= 1 \quad x \geq 0$$

Landanyi y Chandler³⁰ han demostrado la existencia de singularidades en la función de correlación centro-centro, si el potencial de interacción entre los centros es un potencial rígido.

Por ésto, $c_1(r)$ es discontinua en el punto de contacto de las esferas, $r=d_1$, y además, $c_1(r)$ ofrece discontinuidades en sus derivadas a las distancias de separación de

$$r = |d_1 - L|$$

sí al menos, uno de los centros que la definen pertenece a la especie no esférica. Sin embargo, como afirman Lowden y Chandler¹⁸, la no consideración de estas discontinuidades en el polinomio de aproximación de $c_1(r)$ (4.7), apenas afecta a la función $h_1(r)$ para $r > d_1$. Estudios realizados para sistemas unicomponentes^{18,33}, fijan en $n=4$, el número de términos óptimo para el polinomio de aproximación.

La aproximación polinómica (4.7) permite expresar la funcional I en términos de los coeficientes numéricos a_k^1 . Transformando así, el sistema de ecuaciones de derivadas funcionales (3.60) en un sistema equivalente de ecuaciones algebraicas, definidas por

$$\frac{\partial I}{\partial a_k^1} = 0 \quad r \leq d_1 \quad (4.8)$$

Con la intención de formular el sistema de ecuaciones (4.8) definido por nuestro sistema, desarrollemos la funcional I y obtengamos las derivadas correspondientes

$$I = 8\eta^2 \rho \int_0^\infty \tilde{H}(r) r^2 dr - (2\eta)^{-1} 2 \int_0^\infty \hat{\chi}(k) k^2 dk \quad (4.9)$$

donde

$$\tilde{H}(r) = 2x_1 c_1(r) + 2x_1 x_2 c_2(r) + \frac{1}{2} x_1^2 c_3(r) + x_1^2 c_1^2(r) + \quad (4.10)$$

$$+ x_1 x_2 c_2^2(r) + 1/4 x_2^2 c_3^2(r)$$

$$\begin{aligned} \hat{X}(k) = & \rho \left\{ 2x_1 \hat{c}_1(k) (1+\hat{w}) + x_2 \hat{c}_3(k) + 2\rho \hat{c}_1^2(k) x_1^2 + 2\rho \hat{c}_1^2(k) x_1 x_2 + \right. \\ & + 1/2 \rho x_2^2 \hat{c}_3^2(k) \left. \right\} + L \left\{ 1 - \rho \left[x_2 \hat{c}_3(k) + 2x_1 \hat{c}_1(k) (1+\hat{w}) - \right. \right. \\ & \left. \left. - 2\rho x_1 x_2 (1+\hat{w}) (\hat{c}_1(k) \hat{c}_3(k) - \hat{c}_2^2(k)) \right] \right\} \end{aligned} \quad (4.11)$$

La ecuación (4.9) expresa la funcional I en términos de las funciones de correlación centro-centro, $c_1(r)$, y de sus transformadas de Fourier, $\hat{c}_1(k)$. El apéndice B recoge la obtención de $\hat{c}_1(k)$ a partir de la aproximación polinómica de $c_1(r)$. Los resultados obtenidos muestran que, también, $\hat{c}_1(k)$ es expresable de forma polinómica en términos de los coeficientes a_k^1

$$\hat{c}_1(k) = 4\pi k^{-1} \sum_k a_k^1 L_k^1(k) \quad (4.12)$$

donde

$$\hat{L}_k^1(k) = d_1^2 \int_0^1 x(x-1)^{k-1} \sin(d_1 kx) dx \quad (4.13)$$

Las funciones $\hat{L}_k^1(k)$ han sido calculadas a partir de expresiones analíticas, obtenidas en el apéndice C. Sustituyendo el valor dado para la funcional I por (4.9) en la ecuación (4.8), obtenemos

$$\begin{aligned} F_k^1 &= \frac{\partial I}{\partial a_k^1} = 2.8\pi \rho^2 \Pi_k^1 - 2(2\pi)^{-2} \int_0^\infty k^2 \frac{\partial \hat{X}}{\partial a_k^1} dk = 0 \\ F_k^2 &= \frac{\partial I}{\partial a_k^2} = 2.8\pi \rho^2 \Pi_k^2 - 2(2\pi)^{-2} \int_0^\infty k^2 \frac{\partial \hat{X}}{\partial a_k^2} dk = 0 \\ F_k^3 &= \frac{\partial I}{\partial a_k^3} = 2.8\pi \rho^2 \Pi_k^3 - 2(2\pi)^{-2} \int_0^\infty k^2 \frac{\partial \hat{X}}{\partial a_k^3} dk = 0 \end{aligned} \quad (4.14)$$

donde π_k^1 toma los valores

$$\pi_k^1 = x_1^2 H_k^1 ; \quad \pi_k^2 = x_1 x_2 H_k^2 ; \quad \pi_k^3 = x_2^2 H_k^3$$

y H_k^1 es definido por la integral

$$H_k^1 = \int_0^{d_l} [1 + C_l(r)] \frac{\partial C_l(r)}{\partial a_k^1} r^2 dr$$

El apéndice D recoge la resolución de la integral, obteniéndose como resultado final

$$H_k^1 = 2 \left[C_k^1 + \sum_i B_{ik}^1 a_i^1 \right] \quad (4.15)$$

donde

$$C_k^1 = \left[\frac{(-1)^{k+1}}{\kappa(\kappa+1)(\kappa+2)} \right] d_l^3$$

$$B_{ik}^1 = \left[\frac{(-1)^{i+1}}{(i+\kappa+1)(i+\kappa)(i+\kappa-1)} \right] d_l^3$$

Por otro lado, las derivadas $\frac{\partial \hat{\chi}}{\partial a_k^1}$ que aparecen en (4.14), vienen dadas por

$$\frac{\partial \hat{\chi}}{\partial a_k^1} = 8\pi\kappa^{-1} \rho \hat{L}_\kappa^1 (x_1(1+\hat{\omega}) + 2\rho \hat{C}_1 x_1^2 - Q^{(1)})$$

$$\frac{\partial \hat{\chi}}{\partial a_k^2} = 8\pi\kappa^{-1} \rho \hat{L}_\kappa^2 (x_1 x_2 \cdot 2\rho \hat{C}_2 - Q^{(2)}) \quad (4.16)$$

$$\frac{\partial \hat{\chi}}{\partial a_k^3} = 8\pi\kappa^{-1} \rho \hat{L}_\kappa^3 \left(\frac{1}{2} x_2 + \frac{1}{2} \rho x_2^2 \hat{C}_3 - Q^{(3)} \right)$$

donde

$$Q^{(1)} = \Delta^{-1} x_1 (1+\hat{\omega}) (1 - x_1 \rho \hat{C}_3)$$

$$Q^{(2)} = \Delta^{-1} 2x_1 x_2 \rho (1 + \hat{\omega}) \hat{c}_1$$

$$Q^{(3)} = \Delta^{-1} x_2 (1/2 - \rho x_1 (1 + \hat{\omega}) \hat{c}_1)$$

y Δ viene dado por la ecuación (4.4). Al sustituir (4.15) y (4.16) en (4.14) se obtiene un sistema de ecuaciones no lineales que define a los coeficientes a_k^1 .

$$\begin{aligned} F_k^1 &= (8\eta^2 x_1^2 \rho)^{-1} \int_0^\infty \kappa \hat{L}_\kappa^1(x_1(1+\hat{\omega}) + 2\rho c x_1^2 - Q^{(1)}) d\kappa - c_k^1 - \sum_j B_{jk}^1 a_j^1 = 0 \\ F_k^2 &= (8\eta^2 x_1 x_2 \rho)^{-1} \int_0^\infty \kappa \hat{L}_\kappa^2(2\rho \hat{c}_1 x_1 x_2 - Q^{(2)}) d\kappa - c_k^2 - \sum_j B_{jk}^2 a_j^2 = 0 \\ F_k^3 &= (8\eta^2 x_2^2 \rho)^{-1} \int_0^\infty \kappa \hat{L}_\kappa^3(2x_2 + 2\rho x_2^2 \hat{c}_1 - Q^{(3)}) d\kappa - c_k^3 - \sum_j B_{jk}^3 a_j^3 = 0 \end{aligned} \quad (4.17)$$

Su resolución se lleva a cabo mediante el método de Newton-Raphson. Para ello, se considera a las funciones F_τ^α en función del conjunto de coeficientes $|a_k^1|$

$$F_\tau^\alpha = F_\tau^\alpha(a_1^1, a_2^1, \dots, a_v^1; \dots; a_1^3, a_2^3, \dots, a_v^3)$$

Partiendo de una solución aproximada, el desarrollo de Taylor de dicha función, en torno a la solución original $|a_k^1|^\circ$, permite escribir F_τ^α en un primer orden de aproximación, como

$$F_\tau^\alpha(|a_k^1|) = F_\tau^\alpha(|a_k^1|^\circ) + \sum_\kappa \left(\frac{\partial F_\tau^\alpha}{\partial a_\kappa^1} \right) (a_\kappa^1 - a_\kappa^{(1)\circ}) + \sum_\kappa \left(\frac{\partial F_\tau^\alpha}{\partial a_\kappa^2} \right) (a_\kappa^2 - a_\kappa^{(2)\circ}) + \sum_\kappa \left(\frac{\partial F_\tau^\alpha}{\partial a_\kappa^3} \right) (a_\kappa^3 - a_\kappa^{(3)\circ})$$

Sí $|a_k^1|$ define la solución exacta del sistema, se verificará que $F_\tau^\alpha(|a_k^1|) = 0$, y de esta manera, el sistema de ecuaciones (4.17) se transforma en un sistema de ecuaciones lineales, cuya solución es

relativamente, más sencilla. Esta nueva formulación permite escribir el sistema (4.17) como

$$\sum_k \left(\frac{\partial F_k}{\partial a_k^1} \right) (a_k^1 - a_k^{(0)}) + \sum_k \left(\frac{\partial F_k}{\partial a_k^2} \right) (a_k^2 - a_k^{(0)}) + \sum_k \left(\frac{\partial F_k}{\partial a_k^3} \right) (a_k^3 - a_k^{(0)}) = -F_k'(a_k^{(0)}) \quad (4.18)$$

La resolución de (4.18) da las diferencias $\delta = a_k^1 - a_k^{(0)}$, de las que se obtienen una nueva serie de coeficientes que definen a las funciones $\hat{c}_1(k)$ en una mejor aproximación. Realizando este proceso de forma iterativa se pueden calcular los coeficientes a_k^1 con una precisión determinada, es decir hasta que $|\delta| < \epsilon$.

Las integrales que definen (4.17) han sido resueltas utilizando un método de Simpson standard. El valor del intervalo, Δk , y el máximo valor de k en la integración, k_{\max} , han sido seleccionados en función de la precisión con la que son obtenidos los coeficientes a_k^1 , y por su incidencia en la función de distribución. Con el fin de evitar la acumulación de errores de redondeo hemos empleado una precisión de dieciséis dígitos.

De las tres series de coeficientes los que más variación presentan a las condiciones de integración son los que definen la función de correlación $\hat{c}_1(k)$, correspondiente a la definida por los centros de la especie dumbbell. La Tabla (4.1) presenta la variación de los coeficientes en función del k_{\max} de integración, manteniendo constante el intervalo de integración. Como vemos, la utilización de un $k_{\max} > 30 \text{ \AA}^{-1}$ no influye apenas en los dos primeros coeficientes; la variación que presentan los dos restantes en la cuarta o quinta cifra significativa no es muy importante cuando se trata de obtener las propiedades del sistema. Por otro lado, a partir de los resultados de la Tabla (4.1), podemos concluir que

el empleo de intervalos $\Delta k < 0.1 \text{ A}^{-1}$, no modifica, absolutamente, el valor de los coeficientes.

TABLA 4.1

$\Delta k = 0.1 \text{ A}^{-1}$ $k_{\text{max}} (\text{A}^{-1})$	a_1^1	a_2^1	a_3^1	a_4^1
30.	-1.539	-2.653	-9.276	-4.070
40.	-1.539	-2.653	-9.276	-4.069
50.	-1.539	-2.653	-9.278	-4.071
60.	-1.539	-2.653	-9.275	-4.069

$k_{\text{max}} = 30 \text{ A}^{-1}$ $\Delta k (\text{A}^{-1})$	a_1^1	a_2^1	a_3^1	a_4^1
0.1	-1.539	-2.653	-9.276	-4.070
0.06	-1.539	-2.653	-9.276	-4.070
0.05	-1.539	-2.653	-9.276	-4.070

El programa encargado de calcular los coeficientes ha sido escrito en lenguaje Fortran IV. Empleando las condiciones de integración óptimas, dadas por un $k_{\text{max}} = 30 \text{ A}^{-1}$ y $\Delta k = 0.1 \text{ A}^{-1}$, el programa obtiene los coeficientes, a una temperatura y densidad dadas, después de tres o cuatro iteraciones, empleando un tiempo de CPU de un ordenador IBM 360/65 inferior a un minuto. Como solución inicial se ha tomado la correspondiente a densidad cero, la cual viene dada por las relaciones

$$a_k^1 = -1 \quad k = 1$$

$$= 0 \quad k \neq 1$$

4.2.2. CALCULO DE LA FUNCION DE DISTRIBUCION RADIAL CENTRO-CENTRO.

La función de distribución radial centro-centro queda determinada a partir de la función de correlación total respectiva, mediante la relación $g(r)=h(r)+1$. Por otra parte, tenemos que la ecuación RISM relaciona las transformadas de Fourier de las $h(r)$ con las de las funciones de correlación centro-centro, $c(r)$, que definen al sistema. De esta manera, conocidas éstas, y aplicando las ecuaciones (4.3), se obtienen las funciones de correlación total centro-centro, al invertir su transformada de Fourier $\hat{h}(k)$ mediante la definición

$$h(r) = (2\pi)^{-3} \int \hat{h}(k) \exp\{-i\vec{k} \cdot \vec{r}\} d\vec{k} \quad (4.19)$$

o bien, desarrollando el término exponencial, por

$$h(r) = 2(2\pi)^{-3} \int_0^{\infty} \hat{h}(k) \frac{\sin(kr)}{r} k dk \quad (4.20)$$

La integración de la ecuación (4.20) puede realizarse por métodos similares a los empleados en el estudio de los factores de estructura molecular, $S(Q)$, obtenidos experimentalmente por difracción⁴⁴. No obstante, el carácter oscilatorio del integrando aconseja emplear funciones "ventana" en la integración. Estas funciones minimizan el error de truncamiento al anular el integrando para un k_{\max} dado.

La determinación de la función ventana apropiada se ha hecho siguiendo las observaciones de E. Lorch⁴⁴, al emplear el algoritmo propuesto por Clarke⁴⁴ para invertir la transformada de Fourier de los resultados experimentales de difracción en sólidos.

De esta manera, podemos expresar (4.20) como

$$r h(r) = 2(2\pi)^{-2} \int \hat{h}(k) \sin(kr) k dk$$

Ahora bien, considerando $h(r)$ constante en un intervalo $\Delta \ll r$, alrededor de un punto cualquiera r del espacio de coordenadas, la ecuación anterior es integrable en dicho intervalo

$$\int_{r-\Delta/2}^{r+\Delta/2} r' h(r') = 2(2\pi)^{-2} \int_0^{k_{\max}} \hat{h}(k) k \left[\int_{r-\Delta/2}^{r+\Delta/2} \sin(kr') dr' \right] dk \quad (4.21)$$

y sí, además, tenemos en cuenta que

$$\int_{r-\Delta/2}^{r+\Delta/2} \sin kr' dr' = \frac{2}{k} \sin kr \sin\left(\frac{\Delta}{2} k\right)$$

se puede sustituir y reordenar los dos miembros de la ecuación (4.21), obteniendo

$$h(r) = 2(2\pi)^{-2} r^{-1} \int_0^{k_{\max}} \left[\frac{\sin(\Delta/2 k)}{\Delta/2 k} \right] h(k) \cdot k \sin(kr) dk \quad (4.22)$$

La función

$$V(k) = \frac{\sin(\Delta/2 k)}{(\Delta/2 k)}$$

define la función ventana que utilizaremos en la integración de la transformada de Fourier de la función de correlación total. Si damos una amplitud de resolución a $h(r)$, tal que $\Delta = \frac{2\pi}{k_{\max}}$, la función ventana $V(k)$ toma los valores

$$V(k) = \begin{cases} 1 & \text{si } k=0 \\ 0 & \text{si } k=k_{\max} \end{cases}$$

La integración de la ecuación (4.22) se lleva a efecto empleando el método de Filon⁵⁵ (Apéndice E). El máximo valor de k utilizado en la integración es $k_{\max} = 45 \text{ \AA}^{-1}$, y el intervalo de integración es $\Delta k = 0.15 \text{ \AA}^{-1}$. Esta selección de las condiciones de integración permite obtener los valores de las funciones de distribución con un error menor al 1%, respecto a las condiciones de integración definidas por $k_{\max} = 100 \text{ \AA}^{-1}$ y un $\Delta k = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$. A estas conclusiones hemos llegado, tras obtener las funciones de distribución a distancias próximas a las de contacto.

Sobre la influencia de la precisión de los coeficientes a_k^1 , que definen las funciones de correlación centro-centro, c_1 , en la función de distribución, tenemos que decir que para un mismo sistema, un error en los coeficientes de 0.0001 provoca variaciones menores que 0.001 en los valores de las funciones de distribución definidas para distancias de separación entre los átomos próximas a las de contacto, resultado que está muy por debajo del propio error de la teoría.

Dos de los tests que se pueden realizar para determinar la precisión de la aproximación RISM son el cálculo de las $g_1(r)$ en la región $r < d$, y la comparación de los resultados teóricos, dados por la aproximación, con los obtenidos por métodos de simulación³⁷. En el primero de ellos, la función de distribución más exacta es la que corresponde a las correlaciones de átomos esféri -

cos y la que presenta mayores oscilaciones es la definida por los átomos de la dumbbell. El error de las $g_1(r)$ obtenidas es inferior al 10%, excepto para $r=|d-L|$, distancia que corresponde a la localización de la discontinuidad en la derivada de $c_1(r)$. Ya que no existen estas singularidades en $g_{22}(r)$, ésta se puede obtener con un error menor al 1%.

El segundo de los tests que se han realizado es doble. El más importante resulta de comparar los resultados RISM obtenidos para una mezcla binaria, en la que la fracción molar del componente esférico es prácticamente cero, con los calculados por métodos de Monte-Carlo por Street y col.³⁷. La máxima desviación se produce a distancias de separación atómicas próximas a las de contacto, en las que se pueden encontrar errores de un 6%, (Tabla 4.2).

TABLA 4.2

VALORES DE LAS FUNCIONES DE DISTRIBUCION ATOMO-ATOMO OBTENIDAS POR METODOS DIFERENTES.

r/d	L*=0.3333	$\rho^*=0.908$	L*=0.2	$\rho^*=0.78$
	RISM ³⁴	RISM($x_2=0$)	MC ³⁷	RISM($x_2=0$)
1.00	2.12	2.07	1.35	1.62
1.05	1.94	1.90	1.53	1.68
1.10	1.79	1.77	1.69	1.73
1.20	1.58	1.56	1.93	1.86
1.70†	0.73	0.73	0.76	0.78
2.25††	1.15	1.14	1.13	1.12

† Posición del primer mínimo.

†† Posición del segundo máximo.

Por otro lado, con el fin de conocer la precisión de nuestros métodos de cálculo se han obtenido las funciones de distribución de una mezcla binaria, en la cual, también, consideramos nula la fracción molar del componente esférico. Eligiendo de forma adecuada los parámetros geométricos moleculares, el fluido se puede aproximar al sistema RISM que define a la molécula de nitrógeno líquido, estudiada por Hsu y col.³⁴. Como se puede comprobar por los resultados expuestos en la Tabla 4.2, nuestros valores son idénticos a los calculados por estos autores, presentando desviaciones inferiores al 2% en el intervalo $d < r < 1,6d$.

Chandler y col.³⁵ han manifestado que la precisión de la función de distribución átomo-átomo obtenida por resolución de la ecuación RISM, mediante la aproximación del mismo nombre, no es mayor del 10%. A esta conclusión llegaron estos autores, tras comparar los resultados de la teoría con los obtenidos por el método de Monte-Carlo para un sistema unicomponente, formada por moléculas diatómicas heteronucleares rígidas. Si tenemos en cuenta esta observación, podemos concluir que nuestros métodos de cálculo están optimizados, pues presentan desviaciones menores a las de la propia teoría.

El programa encargado de obtener la función de distribución ha sido escrito en Fortran IV, y emplea un tiempo de C.P.U. de un ordenador IBM 360/65 de un minuto y medio para calcular las tres funciones de distribución de la mezcla a sesenta valores de r , una vez conocidos los coeficientes a_k^1 que definen las funciones de correlación centro-centro, $c_1(r)$.

4.3 FUNCIONES DE DISTRIBUCION Y PROPIEDADES ESTRUCTURALES

Se puede estudiar la influencia de la composición y de la geometría molecular en las propiedades estructurales de la mezcla de fluidos moleculares con la ayuda del modelo RISM. Por esta razón, es instructivo comentar las características más importantes de las funciones de distribución centro-centro (ó átomo-átomo) de la mezcla RISM, tipo (X-X,Y), obtenidas en el apartado anterior; y extraer de ellas, la mayor información estructural posible (por ejemplo, intensidad y desplazamientos de los máximos de las funciones, número de átomos vecinos, etc.). Es conveniente que este trabajo sea abordado teniendo en cuenta las funciones de distribución y las propiedades estructurales de los componentes puros que integran la mezcla.

Hemos trabajado con dos mezclas, cuyas moléculas están formadas por átomos del mismo diámetro, ($d_1=d_2=d$, $\gamma=\frac{d_2}{d_1}=1$), y diferenciadas entre sí, por la distancia de separación de éstos, L, en la especie diatómica (dumbbell). Los valores de L seleccionados (expresados en magnitudes reducidas $L^*=L/d$) son $L^*=0.3$ y $L^*=0.6$, respectivamente. La dumbbell con $L^*=0.3$ presenta una geometría molecular prácticamente esférica. El estado del fluido se caracteriza por la densidad reducida ρ^* definida por

$$\rho^* = \rho (x_1 \sigma_1^3 + x_2 \sigma_2^3) \quad (4.23)$$

donde ρ es la densidad media de partículas, $\rho=N/V$, x_i la fracción molar del componente i y σ_i el diámetro de una esfera que tenga el mismo volumen que las moléculas de la especie i . El σ_i de la molécula diatómica se obtiene por

TABLA 4.3

DEPENDENCIA DE LAS FUNCIONES DE DISTRIBUCION $g_{ij}^{\alpha\beta}(r)$ RESPECTO A LA DENSIDAD, ρ^* , DE UNA MEZCLA EQUIMOLECULAR (X-X,Y) DE $L^*=0.3$ y $\gamma=1$.

$\frac{r}{d_1}$	$\rho^*=10^{-4}$			$\rho^*=0.3$			$\rho^*=0.5$		
	g_{11}	g_{12}	g_{22}	g_{11}	g_{12}	g_{22}	g_{11}	g_{12}	g_{22}
1.025	0.580	0.760	0.557	0.849	1.102	1.435	1.121	1.447	1.875
1.050	0.611	0.779	0.556	0.879	1.109	1.405	1.139	1.429	1.861
1.075	0.646	0.804	1.000	0.913	1.124	1.387	1.164	1.425	1.745
1.100	0.677	0.824	1.000	0.942	1.132	1.355	1.181	1.408	1.676
1.125	0.709	0.844	0.999	0.970	1.140	1.323	1.197	1.395	1.614
1.150	0.742	0.865	1.000	1.000	1.150	1.291	1.217	1.384	1.557
1.175	0.775	0.886	1.000	1.030	1.160	1.257	1.236	1.373	1.501
1.200	0.809	0.908	1.000	1.061	1.170	1.224	1.257	1.365	1.447
1.225	0.845	0.930	1.000	1.095	1.182	1.192	1.281	1.360	1.398
1.250	0.882	0.952	1.000	1.130	1.195	1.160	1.309	1.356	1.350
1.275	0.922	0.970	1.000	1.169	1.209	1.128	1.341	1.355	1.306
1.300	0.957	0.996	1.000	1.201	1.218	1.096	1.362	1.348	1.265
1.325	0.969	1.000	1.000	1.193	1.204	1.065	1.340	1.312	1.225
1.350	0.974	1.000	1.000	1.186	1.185	1.034	1.304	1.270	1.185
1.375	0.979	1.000	1.000	1.173	1.167	1.001	1.271	1.231	1.145
1.400	0.983	1.000	1.000	1.161	1.150	0.969	1.238	1.194	1.104
1.425	0.987	1.000	1.000	1.148	1.133	0.937	1.208	1.160	1.065
1.450	0.990	1.000	1.000	1.136	1.117	0.905	1.178	1.129	1.025
1.475	0.993	1.000	1.000	1.124	1.102	0.874	1.151	1.100	0.984
1.500	0.995	1.000	1.000	1.112	1.088	0.841	1.124	1.073	0.942
1.525	0.997	1.000	1.000	1.100	1.075	0.809	1.099	1.046	0.902
1.550	0.999	1.000	1.000	1.088	1.063	0.777	1.075	1.026	0.864
1.575	1.000	1.000	1.000	1.076	1.051	0.745	1.052	1.006	0.826
1.600	1.000	1.000	1.000	1.064	1.040	0.713	1.030	0.988	0.788
1.625	1.000	1.000	1.000	1.052	1.030	0.681	1.010	0.971	0.750
1.650	1.000	1.000	1.000	1.041	1.021	0.649	0.991	0.957	0.712
1.675	1.000	1.000	1.000	1.031	1.012	0.617	0.975	0.945	0.674
1.700	1.000	1.000	1.000	1.022	1.005	0.585	0.961	0.935	0.636
1.725	1.000	1.000	1.000	1.014	0.996	0.553	0.950	0.927	0.598
1.750	1.000	1.000	1.000	1.006	0.992	0.521	0.940	0.921	0.560
1.775	1.000	1.000	1.000	1.000	0.987	0.489	0.932	0.917	0.522
1.800	1.000	1.000	1.000	0.994	0.982	0.457	0.927	0.914	0.484
1.825	1.000	1.000	1.000	0.989	0.976	0.425	0.923	0.913	0.446
1.850	1.000	1.000	1.000	0.984	0.976	0.393	0.920	0.914	0.408
1.875	1.000	1.000	1.000	0.981	0.973	0.361	0.919	0.916	0.370
1.900	1.000	1.000	1.000	0.978	0.972	0.329	0.920	0.919	0.332
1.925	1.000	1.000	1.000	0.976	0.971	0.297	0.923	0.924	0.294
1.950	1.000	1.000	1.000	0.975	0.972	0.265	0.927	0.931	0.256
1.975	1.000	1.000	1.000	0.975	0.972	0.233	0.933	0.939	0.218
2.000	1.000	1.000	1.000	0.975	0.974	0.201	0.940	0.949	0.180
2.025	1.000	1.000	1.000	0.976	0.977	0.169	0.949	0.960	0.142
2.050	1.000	1.000	1.000	0.978	0.979	0.137	0.957	0.969	0.104
2.075	1.000	1.000	1.000	0.979	0.981	0.105	0.965	0.976	0.066
2.100	1.000	1.000	1.000	0.981	0.983	0.073	0.973	0.987	0.028

TABLA 4.3 (continuación)

α_1	$\rho^* = 10^{-4}$			$\rho^* = 0.3$			$\rho^* = 0.5$		
	g_{11}	g_{12}	g_{22}	g_{11}	g_{12}	g_{22}	g_{11}	g_{12}	g_{22}
2.125	1.000	1.000	1.000	0.983	0.930	0.990	0.980	0.994	1.005
2.150	1.000	1.000	1.000	0.984	0.933	0.992	0.987	1.001	1.015
2.175	1.000	1.000	1.000	0.986	0.930	0.995	0.993	1.006	1.020
2.200	1.000	1.000	1.000	0.988	0.922	0.997	0.999	1.011	1.023
2.225	1.000	1.000	1.000	0.990	0.914	0.998	1.005	1.016	1.026
2.250	1.000	1.000	1.000	0.992	0.906	1.000	1.009	1.019	1.028
2.275	1.000	1.000	1.000	0.994	0.997	1.001	1.014	1.022	1.029
2.300	1.000	1.000	1.000	0.996	0.999	1.002	1.017	1.024	1.029
2.325	1.000	1.000	1.000	0.997	1.000	1.003	1.020	1.026	1.029
2.350	1.000	1.000	1.000	0.998	1.001	1.004	1.022	1.026	1.028
2.375	1.000	1.000	1.000	1.000	1.002	1.004	1.023	1.026	1.027
2.400	1.000	1.000	1.000	1.001	1.003	1.004	1.023	1.026	1.025
2.425	1.000	1.000	1.000	1.002	1.003	1.005	1.023	1.025	1.022
2.450	1.000	1.000	1.000	1.002	1.004	1.005	1.023	1.025	1.021
2.475	1.000	1.000	1.000	1.003	1.004	1.005	1.022	1.021	1.019
2.500	1.000	1.000	1.000	1.003	1.004	1.005	1.021	1.019	1.016
2.525	1.000	1.000	1.000	1.004	1.004	1.005	1.019	1.017	1.013
2.550	1.000	1.000	1.000	1.004	1.004	1.004	1.018	1.015	1.011
2.575	1.000	1.000	1.000	1.004	1.004	1.004	1.016	1.013	1.008
2.600	1.000	1.000	1.000	1.004	1.004	1.004	1.014	1.010	1.006
2.625	1.000	1.000	1.000	1.004	1.004	1.003	1.012	1.008	1.004
2.650	1.000	1.000	1.000	1.004	1.004	1.003	1.010	1.006	1.001
2.675	1.000	1.000	1.000	1.004	1.003	1.003	1.007	1.004	1.000
2.700	1.000	1.000	1.000	1.003	1.003	1.002	1.005	1.002	0.998
2.725	1.000	1.000	1.000	1.003	1.003	1.002	1.003	1.000	0.996
2.750	1.000	1.000	1.000	1.003	1.002	1.002	1.001	0.998	0.995
2.775	1.000	1.000	1.000	1.002	1.002	1.001	1.000	0.997	0.994
2.800	1.000	1.000	1.000	1.002	1.002	1.001	0.998	0.995	0.992
2.825	1.000	1.000	1.000	1.002	1.001	1.001	0.997	0.994	0.992
2.850	1.000	1.000	1.000	1.002	1.001	1.000	0.996	0.993	0.992
2.875	1.000	1.000	1.000	1.001	1.001	1.000	0.995	0.993	0.991
2.900	1.000	1.000	1.000	1.001	1.000	1.000	0.994	0.992	0.991
2.925	1.000	1.000	1.000	1.001	1.000	1.000	0.993	0.992	0.991
2.950	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.993	0.992	0.992
2.975	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.999	0.993	0.992	0.992
3.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.999	0.993	0.993	0.992
3.025	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.999	0.993	0.993	0.994
3.050	1.000	1.000	1.000	1.000	0.999	0.999	0.993	0.994	0.994
3.075	1.000	1.000	1.000	1.000	0.999	0.999	0.994	0.994	0.995
3.100	1.000	1.000	1.000	1.000	0.999	0.999	0.994	0.995	0.996
3.125	1.000	1.000	1.000	0.999	0.999	0.999	0.995	0.996	0.997
3.150	1.000	1.000	1.000	0.999	0.999	0.999	0.995	0.996	0.998
3.175	1.000	1.000	1.000	0.999	0.999	0.999	0.996	0.997	0.998

TABLA 4.3 (continuación)

[illegible]

TABLA 4.4

DEPENDENCIA DE LAS FUNCIONES DE DISTRIBUCION $g_{ij}^{OB}(r)$ RESPECTO A LA DENSIDAD, ρ^* , DE UNA MEZCLA EQUIMOLECULAR (X-X,Y) DE $L^*=0.6$ Y $\gamma=1$.

$\frac{r}{d_1}$	$\rho^* = 10^{-3}$			$\rho^* = 0.3$			$\rho^* = 0.5$		
	g_{11}	g_{12}	g_{22}	g_{11}	g_{12}	g_{22}	g_{11}	g_{12}	g_{22}
1.025	0.631	0.783	0.998	0.920	1.171	1.492	1.275	1.607	2.029
1.050	0.644	0.793	0.997	0.922	1.156	1.459	1.249	1.550	1.941
1.075	0.560	0.809	1.002	0.930	1.155	1.439	1.233	1.519	1.873
1.100	0.673	0.817	1.001	0.932	1.145	1.408	1.210	1.472	1.793
1.125	0.686	0.824	1.000	0.934	1.134	1.379	1.188	1.429	1.718
1.150	0.699	0.834	1.001	0.938	1.127	1.354	1.169	1.390	1.650
1.175	0.712	0.842	1.001	0.941	1.119	1.327	1.151	1.352	1.583
1.200	0.726	0.851	1.001	0.944	1.111	1.302	1.134	1.315	1.520
1.225	0.739	0.860	1.001	0.949	1.104	1.278	1.119	1.264	1.461
1.250	0.753	0.868	1.001	0.954	1.096	1.255	1.105	1.252	1.405
1.275	0.767	0.877	1.001	0.959	1.092	1.232	1.094	1.224	1.352
1.300	0.781	0.886	1.001	0.965	1.087	1.211	1.084	1.195	1.302
1.325	0.796	0.895	1.001	0.972	1.083	1.191	1.076	1.174	1.257
1.350	0.810	0.904	1.001	0.979	1.079	1.171	1.070	1.155	1.214
1.375	0.825	0.914	1.001	0.987	1.077	1.153	1.066	1.135	1.175
1.400	0.841	0.923	1.000	0.996	1.074	1.135	1.064	1.116	1.138
1.425	0.857	0.932	1.000	1.006	1.073	1.118	1.064	1.102	1.104
1.450	0.873	0.942	1.000	1.016	1.072	1.102	1.066	1.087	1.073
1.475	0.889	0.952	1.000	1.027	1.072	1.087	1.070	1.076	1.044
1.500	0.905	0.961	1.000	1.039	1.072	1.073	1.074	1.067	1.019
1.525	0.922	0.971	1.000	1.051	1.073	1.060	1.080	1.062	0.996
1.550	0.939	0.981	1.000	1.063	1.075	1.048	1.087	1.057	0.975
1.575	0.955	0.991	1.000	1.076	1.077	1.036	1.096	1.053	0.957
1.600	0.969	0.999	1.000	1.084	1.076	1.026	1.098	1.048	0.941
1.625	0.974	1.000	1.000	1.077	1.067	1.016	1.080	1.028	0.928
1.650	0.976	1.000	1.000	1.067	1.055	1.007	1.059	1.006	0.916
1.675	0.978	1.000	1.000	1.057	1.044	0.999	1.039	0.990	0.907
1.700	0.980	1.000	1.000	1.048	1.034	0.992	1.022	0.975	0.900
1.725	0.982	1.000	1.000	1.040	1.025	0.986	1.006	0.962	0.895
1.750	0.984	1.000	1.000	1.033	1.017	0.981	0.993	0.951	0.892
1.775	0.985	1.000	1.000	1.026	1.009	0.976	0.981	0.943	0.891
1.800	0.987	1.000	1.000	1.019	1.003	0.972	0.972	0.935	0.892
1.825	0.988	1.000	1.000	1.014	0.997	0.970	0.965	0.932	0.894
1.850	0.990	1.000	1.000	1.009	0.993	0.968	0.959	0.930	0.899
1.875	0.991	1.000	1.000	1.005	0.989	0.967	0.956	0.929	0.905
1.900	0.993	1.000	1.000	1.002	0.986	0.967	0.954	0.931	0.913
1.925	0.994	1.000	1.000	0.999	0.984	0.967	0.955	0.930	0.923
1.950	0.995	1.000	1.000	0.998	0.983	0.969	0.957	0.940	0.934
1.975	0.996	1.000	1.000	0.996	0.983	0.971	0.960	0.943	0.947
2.000	0.997	1.000	1.000	0.996	0.984	0.974	0.966	0.957	0.962
2.025	0.997	1.000	1.000	0.996	0.985	0.978	0.971	0.960	0.975
2.050	0.998	1.000	1.000	0.996	0.986	0.981	0.975	0.974	0.987
2.075	0.999	1.000	1.000	0.996	0.987	0.984	0.980	0.981	0.997
2.100	0.999	1.000	1.000	0.995	0.988	0.986	0.984	0.987	1.006

TABLA 4.4 (continuación)

$\frac{r}{d_1}$	$\rho^*=10^{-3}$			$\rho^*=0.3$			$\rho^*=0.5$		
	g_{11}	g_{12}	g_{22}	g_{11}	g_{12}	g_{22}	g_{11}	g_{12}	g_{22}
2.125	1.000	1.000	1.000	0.995	0.987	0.989	0.987	0.992	1.013
2.150	1.000	1.000	1.000	0.995	0.987	0.991	0.990	0.997	1.018
2.175	1.000	1.000	1.000	0.995	0.990	0.993	0.992	1.001	1.022
2.200	1.000	1.000	1.000	0.994	0.991	0.995	0.994	1.004	1.026
2.225	1.000	1.000	1.000	0.994	0.992	0.996	0.996	1.007	1.028
2.250	1.000	1.000	1.000	0.994	0.993	0.998	0.997	1.009	1.029
2.275	1.000	1.000	1.000	0.994	0.994	0.999	0.999	1.011	1.030
2.300	1.000	1.000	1.000	0.994	0.995	1.000	1.000	1.012	1.030
2.325	1.000	1.000	1.000	0.994	0.995	1.001	1.001	1.013	1.029
2.350	1.000	1.000	1.000	0.995	0.996	1.001	1.003	1.014	1.028
2.375	1.000	1.000	1.000	0.995	0.997	1.002	1.004	1.014	1.027
2.400	1.000	1.000	1.000	0.995	0.998	1.003	1.005	1.014	1.025
2.425	1.000	1.000	1.000	0.996	0.998	1.003	1.006	1.014	1.023
2.450	1.000	1.000	1.000	0.996	0.999	1.003	1.006	1.014	1.021
2.475	1.000	1.000	1.000	0.997	1.000	1.004	1.007	1.014	1.019
2.500	1.000	1.000	1.000	0.998	1.000	1.004	1.008	1.015	1.016
2.525	1.000	1.000	1.000	0.998	1.001	1.004	1.008	1.015	1.014
2.550	1.000	1.000	1.000	0.999	1.001	1.004	1.008	1.015	1.012
2.575	1.000	1.000	1.000	0.999	1.001	1.004	1.009	1.011	1.009
2.600	1.000	1.000	1.000	1.000	1.002	1.004	1.008	1.010	1.007
2.625	1.000	1.000	1.000	1.000	1.002	1.003	1.009	1.009	1.005
2.650	1.000	1.000	1.000	1.000	1.002	1.003	1.007	1.007	1.003
2.675	1.000	1.000	1.000	1.001	1.002	1.003	1.006	1.006	1.001
2.700	1.000	1.000	1.000	1.001	1.002	1.003	1.006	1.004	0.999
2.725	1.000	1.000	1.000	1.001	1.002	1.002	1.005	1.003	0.997
2.750	1.000	1.000	1.000	1.001	1.002	1.002	1.004	1.001	0.996
2.775	1.000	1.000	1.000	1.001	1.002	1.002	1.003	1.000	0.994
2.800	1.000	1.000	1.000	1.001	1.002	1.002	1.002	0.999	0.993
2.825	1.000	1.000	1.000	1.001	1.002	1.001	1.001	0.998	0.993
2.850	1.000	1.000	1.000	1.001	1.001	1.001	1.000	0.997	0.992
2.875	1.000	1.000	1.000	1.001	1.001	1.001	1.000	0.997	0.992
2.900	1.000	1.000	1.000	1.001	1.001	1.000	0.999	0.996	0.992
2.925	1.000	1.000	1.000	1.001	1.001	1.000	0.999	0.996	0.992
2.950	1.000	1.000	1.000	1.001	1.001	1.000	0.998	0.995	0.992
2.975	1.000	1.000	1.000	1.001	1.001	1.000	0.998	0.995	0.992
3.000	1.000	1.000	1.000	1.001	1.001	1.000	0.998	0.995	0.993
3.025	1.000	1.000	1.000	1.001	1.001	1.000	0.998	0.995	0.994
3.050	1.000	1.000	1.000	1.001	1.000	1.000	0.998	0.995	0.994
3.075	1.000	1.000	1.000	1.001	1.000	1.000	0.998	0.995	0.995
3.100	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.998	0.996	0.996
3.125	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.999	0.998	0.997	0.997
3.150	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.999	0.998	0.997	0.997
3.175	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.999	0.998	0.996	0.998

TABLA 4.4 (continuación)

[illegible]

TABLA 4.5

DEPENDENCIA DE LAS FUNCIONES DE DISTRIBUCION $g_{ij}^{\alpha}(r)$ RESPECTO A LA COMPOSICION x_i DE UNA MEZCLA (X-X,Y) DE $L^*=0.3$ Y $\gamma=1$, A DENSIDAD $\rho^*=0.7$.

$\frac{r}{d_1}$	$x_2=0.1$			$x_2=0.5$			$x_2=0.9$		
	g_{11}	g_{12}	g_{22}	g_{11}	g_{12}	g_{22}	g_{11}	g_{12}	g_{22}
1.025	1.446	1.360	2.402	1.518	1.950	2.515	1.620	2.377	2.675
1.050	1.441	1.301	2.760	1.534	1.875	2.351	1.591	1.980	2.478
1.075	1.447	1.759	2.145	1.501	1.821	2.217	1.575	1.507	2.316
1.100	1.441	1.706	2.019	1.486	1.756	2.074	1.548	1.824	2.145
1.125	1.436	1.657	1.901	1.474	1.695	1.939	1.523	1.745	1.987
1.150	1.436	1.615	1.796	1.466	1.644	1.819	1.505	1.678	1.847
1.175	1.436	1.575	1.694	1.460	1.594	1.704	1.489	1.615	1.713
1.200	1.441	1.540	1.599	1.458	1.550	1.598	1.479	1.559	1.591
1.225	1.450	1.510	1.513	1.462	1.513	1.502	1.475	1.514	1.481
1.250	1.464	1.483	1.431	1.471	1.480	1.412	1.477	1.470	1.380
1.275	1.484	1.465	1.357	1.438	1.454	1.331	1.488	1.436	1.289
1.300	1.492	1.434	1.289	1.491	1.420	1.257	1.495	1.395	1.208
1.325	1.443	1.372	1.226	1.434	1.351	1.190	1.419	1.317	1.125
1.350	1.379	1.303	1.170	1.364	1.276	1.130	1.338	1.234	1.070
1.375	1.320	1.240	1.118	1.299	1.206	1.076	1.256	1.160	1.014
1.400	1.265	1.182	1.072	1.238	1.147	1.027	1.199	1.095	0.964
1.425	1.213	1.130	1.030	1.183	1.092	0.985	1.139	1.037	0.922
1.450	1.166	1.083	0.993	1.133	1.043	0.948	1.085	0.986	0.866
1.475	1.122	1.041	0.960	1.087	1.000	0.916	1.036	0.943	0.856
1.500	1.082	1.003	0.932	1.045	0.962	0.889	0.993	0.906	0.832
1.525	1.044	0.969	0.906	1.007	0.929	0.866	0.955	0.874	0.813
1.550	1.010	0.940	0.885	0.972	0.900	0.847	0.921	0.849	0.759
1.575	0.978	0.914	0.867	0.941	0.877	0.832	0.891	0.828	0.789
1.600	0.948	0.892	0.852	0.912	0.857	0.821	0.865	0.813	0.784
1.625	0.922	0.873	0.840	0.888	0.841	0.813	0.844	0.802	0.782
1.650	0.900	0.853	0.831	0.868	0.830	0.808	0.828	0.796	0.784
1.675	0.881	0.846	0.826	0.852	0.822	0.807	0.817	0.794	0.789
1.700	0.865	0.833	0.823	0.840	0.817	0.809	0.810	0.796	0.787
1.725	0.855	0.833	0.823	0.833	0.817	0.813	0.809	0.802	0.808
1.750	0.848	0.831	0.825	0.830	0.819	0.821	0.812	0.811	0.822
1.775	0.844	0.832	0.830	0.830	0.825	0.830	0.818	0.823	0.828
1.800	0.842	0.835	0.838	0.833	0.833	0.842	0.827	0.837	0.856
1.825	0.844	0.842	0.847	0.839	0.844	0.857	0.840	0.854	0.877
1.850	0.848	0.850	0.859	0.847	0.857	0.873	0.854	0.875	0.859
1.875	0.854	0.860	0.873	0.858	0.872	0.891	0.871	0.894	0.923
1.900	0.863	0.873	0.889	0.871	0.889	0.911	0.890	0.917	0.948
1.925	0.874	0.888	0.907	0.887	0.905	0.934	0.911	0.941	0.975
1.950	0.887	0.905	0.928	0.905	0.929	0.958	0.934	0.967	1.004
1.975	0.904	0.925	0.951	0.925	0.953	0.985	0.959	0.995	1.034
2.000	0.923	0.943	0.977	0.948	0.978	1.013	0.986	1.024	1.065
2.025	0.943	0.971	1.003	0.970	1.003	1.040	1.012	1.051	1.092
2.050	0.962	0.991	1.024	0.991	1.025	1.061	1.034	1.072	1.111
2.075	0.979	1.009	1.042	1.009	1.042	1.077	1.051	1.087	1.123
2.100	0.995	1.024	1.056	1.025	1.056	1.088	1.066	1.096	1.129

TABLA 4.5 (continuación)

$\frac{r}{d_1}$	$x_2=0.1$			$x_2=0.5$			$x_2=0.9$		
	g_{11}	g_{12}	g_{22}	g_{11}	g_{12}	g_{22}	g_{11}	g_{12}	g_{22}
2.125	1.009	1.038	1.066	1.038	1.067	1.096	1.077	1.105	1.130
2.150	1.022	1.047	1.075	1.050	1.076	1.099	1.085	1.106	1.126
2.175	1.034	1.058	1.080	1.059	1.081	1.100	1.090	1.106	1.120
2.200	1.043	1.065	1.083	1.066	1.085	1.099	1.092	1.105	1.110
2.225	1.052	1.070	1.084	1.072	1.086	1.095	1.093	1.106	1.099
2.250	1.058	1.073	1.084	1.075	1.085	1.089	1.091	1.095	1.086
2.275	1.063	1.075	1.081	1.077	1.083	1.082	1.087	1.084	1.072
2.300	1.066	1.075	1.077	1.076	1.075	1.074	1.081	1.074	1.058
2.325	1.068	1.073	1.072	1.074	1.073	1.065	1.073	1.065	1.044
2.350	1.067	1.069	1.065	1.070	1.066	1.055	1.064	1.051	1.020
2.375	1.065	1.064	1.058	1.064	1.053	1.045	1.055	1.037	1.017
2.400	1.062	1.059	1.050	1.058	1.049	1.034	1.044	1.027	1.005
2.425	1.058	1.052	1.042	1.051	1.040	1.024	1.033	1.015	0.994
2.450	1.052	1.045	1.034	1.043	1.031	1.015	1.023	1.004	0.983
2.475	1.047	1.038	1.025	1.035	1.022	1.006	1.013	0.994	0.975
2.500	1.040	1.030	1.017	1.027	1.013	0.997	1.003	0.985	0.967
2.525	1.034	1.023	1.010	1.019	1.005	0.990	0.994	0.977	0.951
2.550	1.027	1.015	1.002	1.011	0.997	0.983	0.986	0.970	0.956
2.575	1.020	1.008	0.996	1.004	0.990	0.977	0.979	0.964	0.953
2.600	1.014	1.002	0.990	0.997	0.984	0.972	0.972	0.956	0.951
2.625	1.007	0.996	0.984	0.990	0.975	0.968	0.967	0.957	0.950
2.650	1.001	0.990	0.979	0.985	0.974	0.965	0.963	0.955	0.950
2.675	0.995	0.985	0.975	0.980	0.970	0.963	0.961	0.954	0.951
2.700	0.990	0.981	0.972	0.976	0.967	0.961	0.959	0.955	0.954
2.725	0.986	0.977	0.970	0.972	0.966	0.961	0.959	0.955	0.957
2.750	0.982	0.974	0.968	0.970	0.965	0.962	0.959	0.956	0.961
2.775	0.979	0.972	0.967	0.968	0.964	0.963	0.960	0.956	0.966
2.800	0.976	0.971	0.967	0.968	0.965	0.965	0.963	0.965	0.971
2.825	0.974	0.970	0.968	0.968	0.965	0.968	0.966	0.970	0.976
2.850	0.973	0.970	0.969	0.968	0.966	0.971	0.969	0.974	0.982
2.875	0.972	0.970	0.970	0.970	0.971	0.974	0.973	0.980	0.988
2.900	0.973	0.972	0.973	0.972	0.974	0.978	0.978	0.985	0.994
2.925	0.973	0.973	0.975	0.974	0.975	0.983	0.983	0.990	0.999
2.950	0.974	0.975	0.978	0.977	0.981	0.987	0.988	0.996	1.005
2.975	0.976	0.978	0.982	0.980	0.985	0.992	0.993	1.001	1.010
3.000	0.978	0.981	0.985	0.984	0.989	0.996	0.997	1.006	1.014
3.025	0.980	0.984	0.989	0.987	0.993	1.000	1.002	1.010	1.018
3.050	0.983	0.987	0.992	0.991	0.997	1.004	1.006	1.014	1.021
3.075	0.986	0.990	0.996	0.995	1.001	1.007	1.010	1.017	1.023
3.100	0.989	0.994	0.999	0.998	1.004	1.010	1.013	1.019	1.025
3.125	0.992	0.997	1.002	1.001	1.007	1.013	1.016	1.021	1.026
3.150	0.995	1.000	1.005	1.004	1.010	1.015	1.018	1.022	1.026
3.175	0.997	1.002	1.007	1.007	1.012	1.017	1.019	1.023	1.025
3.200	1.000	1.005	1.009	1.009	1.014	1.018	1.020	1.023	1.024
3.225	1.002	1.007	1.011	1.011	1.015	1.018	1.020	1.022	1.022

TABLA 4.5 (continuación)

$\frac{x_1}{d_1}$	$x_2=0.1$			$x_2=0.5$			$x_2=0.9$		
	g_{11}	g_{12}	g_{22}	g_{11}	g_{12}	g_{22}	g_{11}	g_{12}	g_{22}
3.250	1.005	1.009	1.013	1.013	1.015	1.018	1.020	1.021	1.020
3.275	1.007	1.010	1.014	1.014	1.016	1.018	1.019	1.019	1.017
3.300	1.008	1.012	1.014	1.014	1.016	1.017	1.018	1.017	1.014
3.325	1.010	1.012	1.014	1.015	1.016	1.016	1.017	1.016	1.011
3.350	1.011	1.013	1.014	1.015	1.016	1.015	1.015	1.012	1.008
3.375	1.011	1.013	1.014	1.014	1.014	1.013	1.013	1.010	1.005
3.400	1.012	1.013	1.013	1.014	1.013	1.011	1.011	1.007	1.002
3.425	1.012	1.013	1.013	1.013	1.012	1.009	1.008	1.004	1.000
3.450	1.012	1.012	1.011	1.012	1.010	1.007	1.006	1.002	0.997
3.475	1.011	1.011	1.010	1.010	1.008	1.005	1.003	0.999	0.995
3.500	1.011	1.010	1.009	1.009	1.008	1.003	1.001	0.997	0.993
3.525	1.010	1.009	1.007	1.007	1.005	1.002	0.999	0.995	0.991
3.550	1.009	1.008	1.006	1.006	1.003	1.000	0.997	0.993	0.990
3.575	1.008	1.007	1.004	1.004	1.001	0.998	0.995	0.991	0.988
3.600	1.007	1.005	1.003	1.002	1.000	0.997	0.994	0.991	0.988
3.625	1.006	1.004	1.001	1.001	0.998	0.995	0.993	0.990	0.988
3.650	1.005	1.002	1.000	0.999	0.997	0.994	0.992	0.989	0.988
3.675	1.003	1.001	0.999	0.998	0.995	0.993	0.991	0.989	0.988
3.700	1.002	1.000	0.998	0.997	0.995	0.993	0.990	0.989	0.989
3.725	1.001	0.999	0.997	0.996	0.994	0.992	0.990	0.989	0.990
3.750	1.000	0.998	0.996	0.995	0.993	0.992	0.990	0.990	0.991
3.775	0.999	0.997	0.995	0.994	0.992	0.992	0.991	0.991	0.992
3.800	0.998	0.995	0.994	0.994	0.993	0.992	0.991	0.992	0.993
3.825	0.997	0.995	0.994	0.993	0.993	0.992	0.992	0.993	0.994
3.850	0.996	0.995	0.994	0.993	0.993	0.993	0.993	0.994	0.996
3.875	0.996	0.995	0.994	0.993	0.993	0.993	0.994	0.995	0.997
3.900	0.995	0.994	0.994	0.993	0.993	0.994	0.995	0.996	0.998
3.925	0.995	0.994	0.994	0.994	0.994	0.995	0.996	0.996	1.000
3.950	0.995	0.994	0.994	0.994	0.995	0.996	0.997	0.999	1.001
3.975	0.995	0.995	0.995	0.995	0.995	0.996	0.998	1.000	1.002
4.000	0.995	0.995	0.995	0.995	0.995	0.997	0.999	1.001	1.003

TABLA 4.6

DEPENDENCIA DE LAS FUNCIONES DE DISTRIBUCION $g_{ij}^{\alpha\beta}(r)$ RESPECTO A LA COMPOSICION x_i DE UNA MEZCLA (X-X,Y) DE $L^*=0.6$ Y $\gamma=1$, A DENSIDAD $\rho^*=0.7$.

$\frac{r}{d_1}$	$x_2=0.1$			$x_2=0.5$			$x_2=0.9$		
	g_{11}	g_{12}	g_{22}	g_{11}	g_{12}	g_{22}	g_{11}	g_{12}	g_{22}
1.025	1.532	1.636	2.249	1.607	1.567	2.454	1.731	2.133	2.630
1.050	1.500	1.600	2.249	1.562	1.510	2.334	1.663	2.020	2.472
1.075	1.463	1.571	2.146	1.513	1.460	2.211	1.593	1.920	2.314
1.100	1.425	1.534	2.025	1.453	1.400	2.071	1.511	1.759	2.140
1.125	1.375	1.480	1.922	1.403	1.350	1.951	1.443	1.697	1.992
1.150	1.326	1.431	1.821	1.354	1.301	1.835	1.377	1.639	1.851
1.175	1.299	1.391	1.725	1.308	1.250	1.726	1.316	1.590	1.719
1.200	1.266	1.440	1.637	1.267	1.441	1.627	1.262	1.426	1.601
1.225	1.234	1.390	1.552	1.226	1.370	1.532	1.211	1.350	1.490
1.250	1.206	1.341	1.475	1.193	1.327	1.446	1.167	1.299	1.391
1.275	1.170	1.290	1.401	1.162	1.289	1.366	1.123	1.222	1.300
1.300	1.157	1.250	1.323	1.135	1.222	1.292	1.094	1.167	1.219
1.325	1.137	1.214	1.270	1.112	1.150	1.225	1.066	1.117	1.146
1.350	1.120	1.177	1.212	1.092	1.111	1.163	1.043	1.077	1.081
1.375	1.106	1.147	1.158	1.076	1.100	1.108	1.024	1.047	1.024
1.400	1.095	1.120	1.109	1.064	1.077	1.058	1.011	1.012	0.974
1.425	1.087	1.100	1.065	1.055	1.054	1.013	1.002	0.987	0.951
1.450	1.082	1.077	1.025	1.049	1.033	0.974	0.998	0.960	0.934
1.475	1.079	1.060	0.989	1.047	1.010	0.939	0.957	0.924	0.892
1.500	1.078	1.041	0.957	1.047	1.007	0.909	0.939	0.913	0.880
1.525	1.079	1.020	0.928	1.049	0.992	0.884	0.904	0.887	0.8518
1.550	1.081	1.010	0.903	1.053	0.984	0.862	0.911	0.893	0.8602
1.575	1.085	1.011	0.882	1.058	0.977	0.845	0.921	0.904	0.8752
1.600	1.091	1.010	0.864	1.066	0.970	0.821	0.922	0.905	0.8816
1.625	1.097	0.977	0.849	1.073	0.950	0.800	0.929	0.914	0.8884
1.650	1.102	0.957	0.838	1.074	0.927	0.783	0.922	0.900	0.8955
1.675	1.091	0.931	0.829	0.979	0.904	0.760	0.950	0.892	0.8979
1.700	0.979	0.914	0.824	0.958	0.890	0.739	0.932	0.875	0.8977
1.725	0.959	0.879	0.821	0.941	0.867	0.718	0.918	0.860	0.8907
1.750	0.943	0.860	0.822	0.927	0.847	0.697	0.908	0.840	0.8820
1.775	0.921	0.831	0.825	0.917	0.827	0.675	0.892	0.820	0.8736
1.800	0.921	0.817	0.821	0.910	0.812	0.653	0.886	0.814	0.8654
1.825	0.914	0.800	0.840	0.907	0.807	0.631	0.902	0.802	0.8574
1.850	0.911	0.800	0.851	0.906	0.801	0.609	0.906	0.804	0.8496
1.875	0.910	0.800	0.865	0.909	0.800	0.588	0.914	0.800	0.8419
1.900	0.913	0.801	0.881	0.915	0.802	0.567	0.925	0.805	0.8345
1.925	0.913	0.801	0.900	0.923	0.810	0.546	0.939	0.809	0.8272
1.950	0.925	0.810	0.921	0.935	0.820	0.525	0.955	0.807	0.8201
1.975	0.935	0.820	0.944	0.948	0.830	0.504	0.973	0.820	0.8131
2.000	0.947	0.830	0.969	0.963	0.840	0.483	0.993	0.830	0.8062
2.025	0.960	0.840	0.992	0.978	0.850	0.462	1.011	0.840	0.8008
2.050	0.970	0.850	1.011	0.991	0.860	0.441	1.025	0.850	0.7957
2.075	0.979	0.860	1.027	1.001	0.870	0.420	1.036	0.860	0.7919
2.100	0.987	1.000	1.040	1.009	1.030	0.400	1.043	0.870	0.7885

TABLA 4.6 (continuación)

ϕ_{H_1}	$x_2=0.1$			$x_2=0.5$			$x_2=0.9$		
	g_{11}	g_{12}	g_{22}	g_{11}	g_{12}	g_{22}	g_{11}	g_{12}	g_{22}
2.125	0.994	1.012	1.050	1.015	1.037	1.082	1.047	1.070	1.126
2.150	0.999	1.017	1.057	1.020	1.044	1.086	1.049	1.077	1.123
2.175	1.004	1.022	1.062	1.023	1.048	1.087	1.049	1.077	1.117
2.200	1.007	1.029	1.065	1.025	1.049	1.086	1.047	1.075	1.108
2.225	1.010	1.032	1.067	1.026	1.050	1.083	1.044	1.067	1.097
2.250	1.012	1.035	1.066	1.026	1.049	1.079	1.040	1.064	1.084
2.275	1.014	1.036	1.065	1.026	1.047	1.073	1.036	1.059	1.071
2.300	1.016	1.037	1.062	1.025	1.045	1.066	1.032	1.046	1.058
2.325	1.017	1.037	1.059	1.025	1.041	1.059	1.027	1.036	1.044
2.350	1.018	1.036	1.055	1.024	1.036	1.051	1.023	1.030	1.031
2.375	1.019	1.035	1.050	1.023	1.034	1.043	1.019	1.022	1.018
2.400	1.020	1.034	1.045	1.021	1.030	1.035	1.015	1.015	1.007
2.425	1.020	1.032	1.040	1.020	1.026	1.027	1.011	1.006	0.996
2.450	1.021	1.030	1.035	1.018	1.022	1.019	1.008	1.002	0.986
2.475	1.021	1.029	1.029	1.017	1.018	1.012	1.004	0.990	0.978
2.500	1.020	1.028	1.024	1.015	1.014	1.005	1.001	0.991	0.970
2.525	1.020	1.022	1.018	1.014	1.010	0.999	0.999	0.987	0.964
2.550	1.019	1.020	1.013	1.012	1.007	0.993	0.996	0.985	0.960
2.575	1.017	1.016	1.008	1.010	1.005	0.988	0.994	0.980	0.956
2.600	1.016	1.015	1.002	1.007	1.003	0.982	0.991	0.977	0.954
2.625	1.014	1.010	0.998	1.005	0.996	0.979	0.989	0.975	0.952
2.650	1.011	1.006	0.994	1.002	0.993	0.976	0.987	0.973	0.953
2.675	1.009	1.003	0.990	0.999	0.990	0.973	0.985	0.972	0.954
2.700	1.006	1.000	0.987	0.997	0.987	0.971	0.984	0.971	0.956
2.725	1.004	0.996	0.983	0.995	0.985	0.970	0.983	0.972	0.958
2.750	1.001	0.994	0.981	0.993	0.983	0.970	0.982	0.973	0.962
2.775	0.999	0.991	0.979	0.991	0.982	0.970	0.982	0.974	0.966
2.800	0.997	0.989	0.978	0.990	0.981	0.971	0.983	0.977	0.971
2.825	0.995	0.986	0.977	0.989	0.981	0.972	0.984	0.979	0.976
2.850	0.994	0.985	0.977	0.988	0.981	0.974	0.985	0.982	0.981
2.875	0.993	0.984	0.977	0.988	0.982	0.977	0.987	0.985	0.987
2.900	0.992	0.983	0.978	0.988	0.983	0.980	0.989	0.989	0.993
2.925	0.991	0.983	0.979	0.989	0.985	0.983	0.991	0.992	0.998
2.950	0.991	0.980	0.981	0.989	0.987	0.986	0.993	0.996	1.003
2.975	0.991	0.980	0.983	0.990	0.989	0.989	0.996	1.000	1.008
3.000	0.991	0.981	0.985	0.992	0.991	0.993	0.998	1.003	1.013
3.025	0.992	0.983	0.987	0.993	0.993	0.996	1.001	1.006	1.016
3.050	0.992	0.984	0.989	0.994	0.995	0.999	1.003	1.009	1.019
3.075	0.993	0.985	0.992	0.996	0.997	1.002	1.005	1.011	1.022
3.100	0.993	0.986	0.994	0.997	0.999	1.005	1.006	1.013	1.023
3.125	0.994	0.987	0.996	0.998	1.001	1.007	1.007	1.014	1.024
3.150	0.995	0.988	0.998	0.999	1.002	1.009	1.008	1.014	1.024
3.175	0.996	0.989	1.000	1.000	1.004	1.010	1.009	1.015	1.023
3.200	0.996	0.990	1.002	1.001	1.005	1.011	1.009	1.015	1.022
3.225	0.997	0.991	1.003	1.002	1.006	1.012	1.009	1.014	1.021

TABLA 4.6 (continuación)

x_1	$x_2=0.1$			$x_2=0.5$			$x_2=0.9$		
	g_{11}	g_{12}	g_{22}	g_{11}	g_{12}	g_{22}	g_{11}	g_{12}	g_{22}
0.250	0.998	1.000	1.005	1.002	1.000	1.012	1.009	1.010	1.014
0.275	0.998	1.001	1.006	1.003	1.001	1.012	1.009	1.011	1.015
0.300	0.999	1.002	1.007	1.003	1.001	1.012	1.009	1.011	1.014
0.325	1.000	1.003	1.007	1.004	1.001	1.012	1.007	1.009	1.011
0.350	1.000	1.003	1.008	1.004	1.001	1.011	1.006	1.008	1.009
0.375	1.001	1.004	1.008	1.004	1.001	1.010	1.005	1.007	1.008
0.400	1.001	1.004	1.008	1.004	1.001	1.009	1.005	1.007	1.008
0.425	1.002	1.005	1.008	1.004	1.000	1.008	1.003	1.005	1.007
0.450	1.002	1.005	1.008	1.004	1.000	1.007	1.002	1.004	1.006
0.475	1.003	1.005	1.008	1.004	1.000	1.006	1.002	1.004	1.006
0.500	1.003	1.005	1.007	1.004	1.000	1.004	1.001	1.003	1.005
0.525	1.003	1.005	1.007	1.003	1.000	1.003	1.000	1.002	1.004
0.550	1.003	1.005	1.006	1.003	1.000	1.002	0.999	1.000	1.003
0.575	1.003	1.004	1.005	1.003	1.000	1.001	0.998	1.000	1.003
0.600	1.003	1.004	1.005	1.002	1.000	1.000	0.998	1.000	1.003
0.625	1.003	1.004	1.004	1.002	1.001	0.999	0.997	1.000	1.003
0.650	1.003	1.004	1.003	1.001	1.000	0.998	0.997	1.000	1.003
0.675	1.003	1.004	1.002	1.001	1.000	0.997	0.996	1.000	1.003
0.700	1.002	1.002	1.001	1.000	1.000	0.996	0.995	1.000	1.003
0.725	1.002	1.002	1.001	1.000	1.000	0.996	0.995	1.000	1.003
0.750	1.002	1.001	1.000	1.000	1.000	0.995	0.994	1.000	1.003
0.775	1.001	1.001	0.999	0.999	1.000	0.995	0.994	1.000	1.003
0.800	1.001	1.000	0.999	0.999	1.000	0.995	0.994	1.000	1.003
0.825	1.001	1.000	0.998	0.999	1.000	0.995	0.994	1.000	1.003
0.850	1.000	1.000	0.998	0.998	1.000	0.995	0.994	1.000	1.003
0.875	1.000	1.000	0.997	0.998	1.000	0.995	0.994	1.000	1.003
0.900	1.000	1.000	0.997	0.998	1.000	0.995	0.994	1.000	1.003
0.925	1.000	1.000	0.997	0.998	1.000	0.995	0.994	1.000	1.003
0.950	0.999	1.000	0.997	0.998	1.000	0.995	0.994	1.000	1.003
0.975	0.999	1.000	0.997	0.998	1.000	0.995	0.994	1.000	1.003
1.000	0.999	1.000	0.997	0.998	1.000	0.995	1.000	1.000	1.003

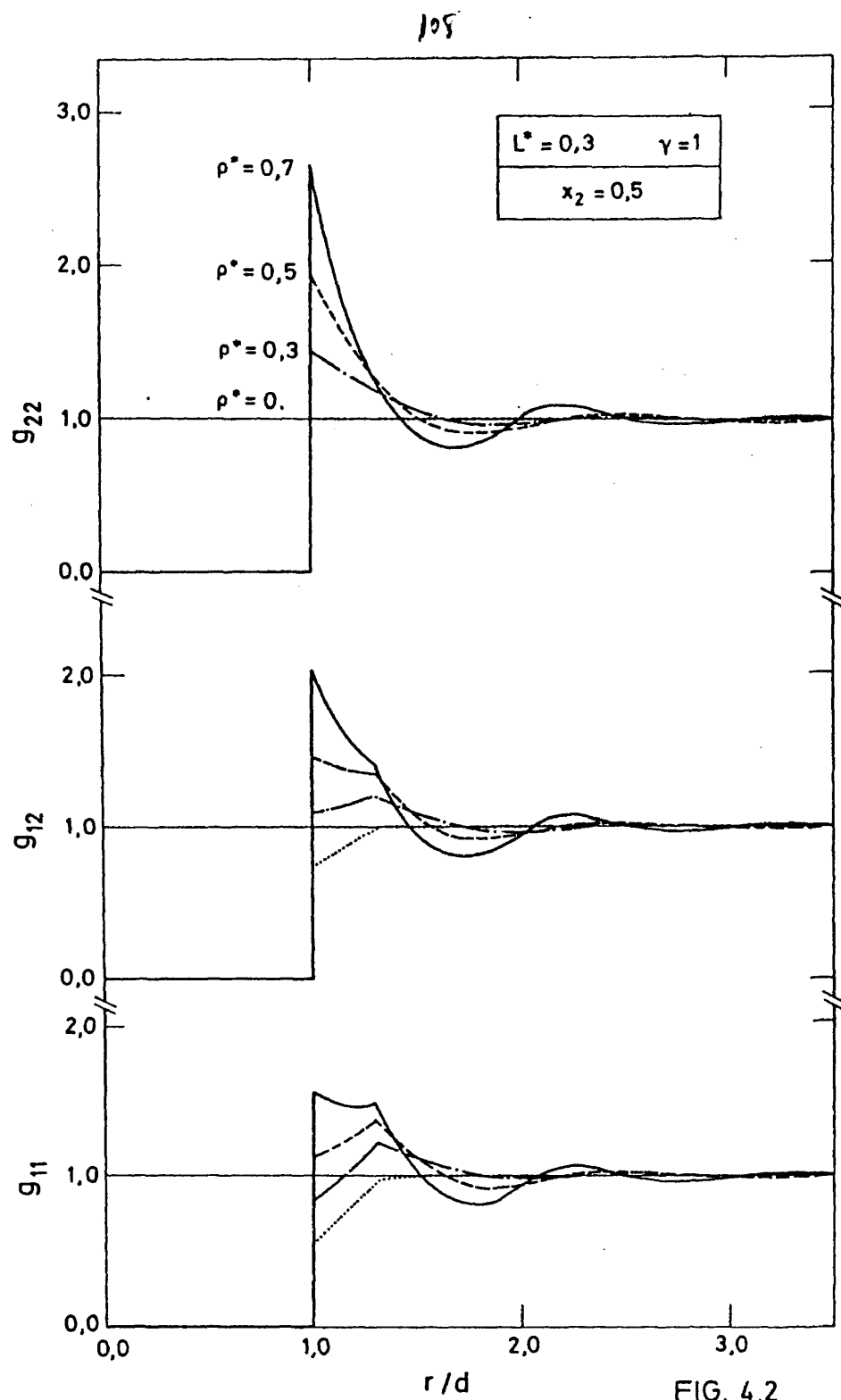


FIG. 4.2

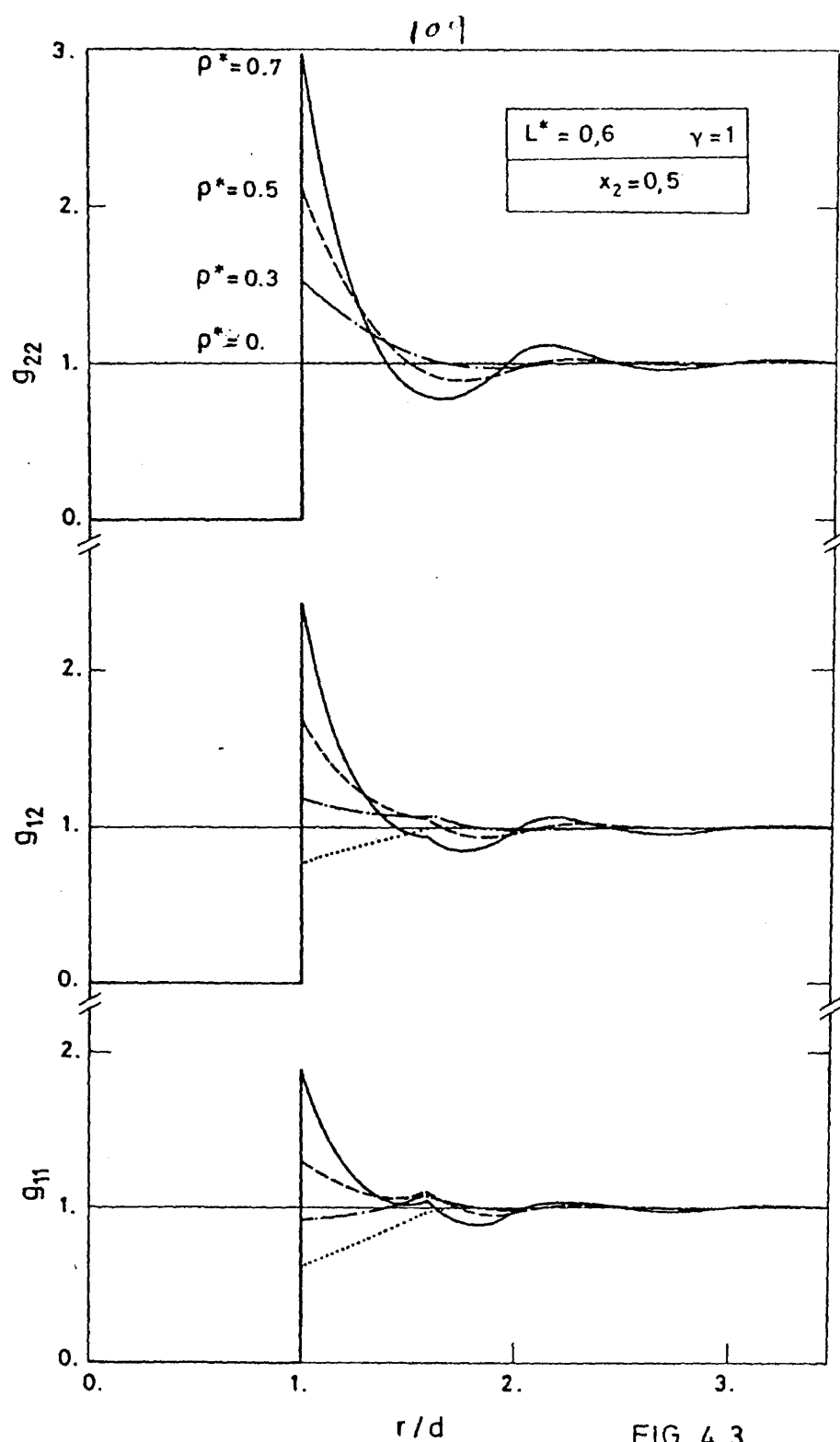
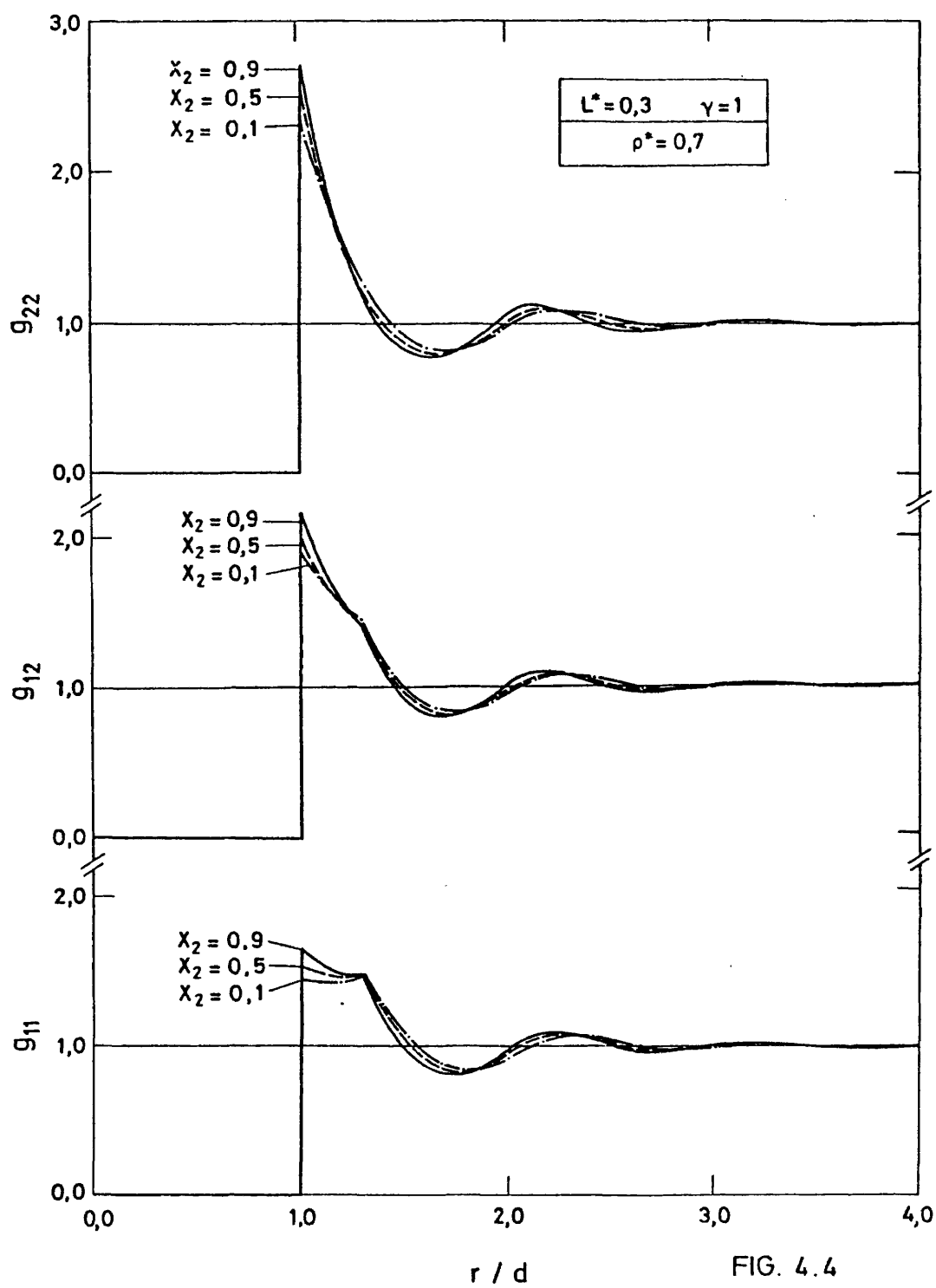
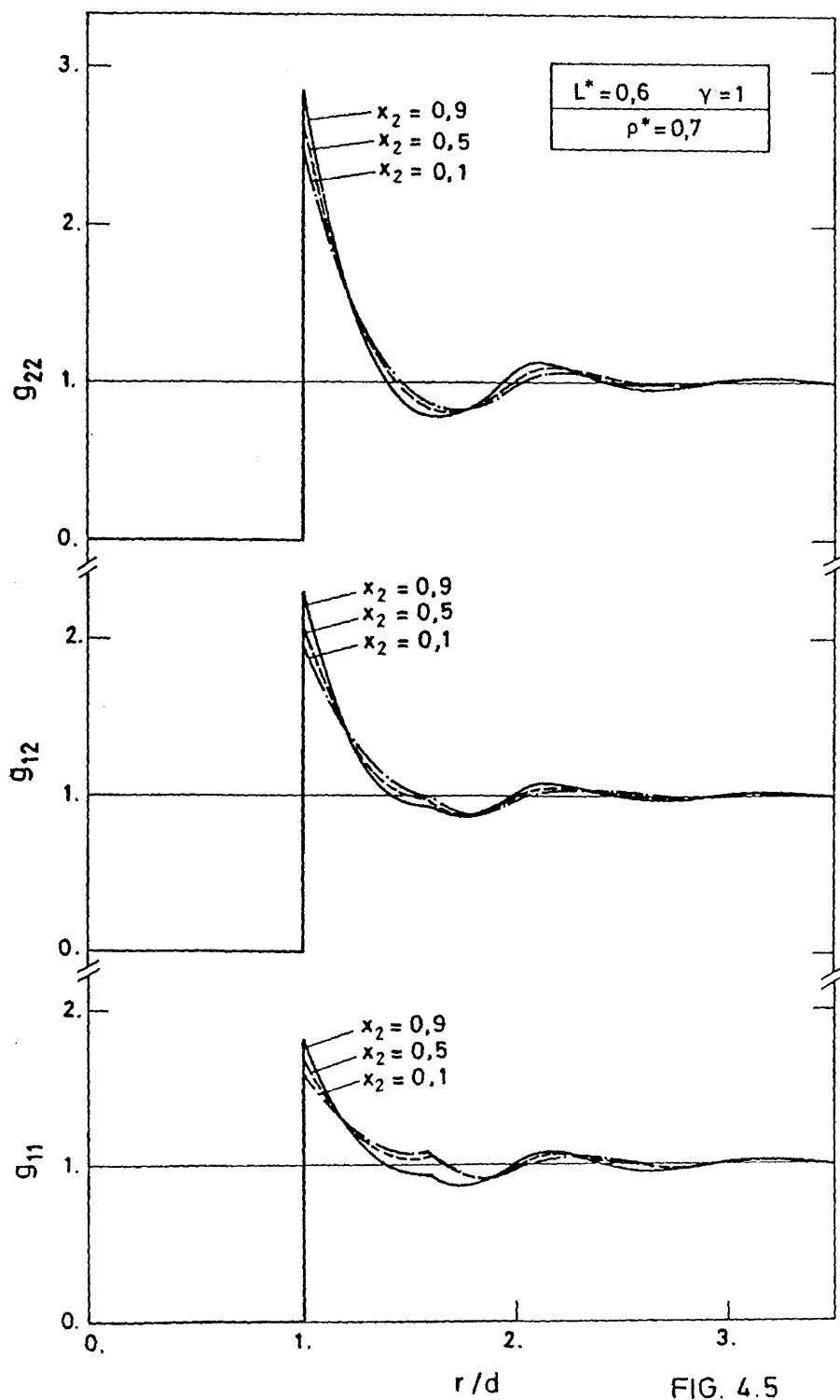


FIG. 4.3



///



BIBLIOTECA

FIG. 4.5

$$\sigma_i^3 = d^3 \left(1 + \frac{3}{2} L^* - \frac{1}{2} L^{*3} \right) \quad (4.24)$$

Ya que la transición al estado sólido de un fluido de esferas rígidas se produce a la densidad reducida $\rho^*=0.9$, en nuestros cálculos no hemos superado esta densidad.

En las Tablas 4.3 - 4.6 se presentan los valores de las funciones de distribución de las mezclas estudiadas, definidas para el intervalo de distancias de separación átomo-átomo $d < r < 4d$. Las funciones de distribución recogidas por las tablas corresponden a mezclas equimoleculares (fracción molar de ambos componentes iguales, $x_1=x_2=0.5$) de diferentes densidades, y a las mezclas de densidad $\rho^*=0.7$ y a diferentes composiciones. Los resultados están representados en las Figuras 4.2-4.5.

4.3.1 CARACTERISTICAS DE LAS FUNCIONES DE DISTRIBUCION ATOMO-ATOMO

Iniciaremos nuestro estudio con la descripción de las funciones de distribución átomo-átomo de una mezcla equimolecular de $\rho^*=0.7$, y en la cual la molécula diatómica presenta un $L^*=0.3$. Las $g_{ij}(r)$ correspondientes están recogidas en la Tabla 4.5 y representadas de forma independiente, junto a las definidas por la mezcla a otras composiciones, en la Figura 4.4. Las tres funciones de distribución definidas por el sistema se han representado bajo unos mismos ejes de coordenadas en la Figura 4.6.

Es destacable que las $g_{ii}(r)$, ($i=1,2$), de la mezcla presentan un comportamiento similar al de los componentes puros¹⁸, igual que sucede en las mezclas de esferas rígidas⁶. Además, debi-

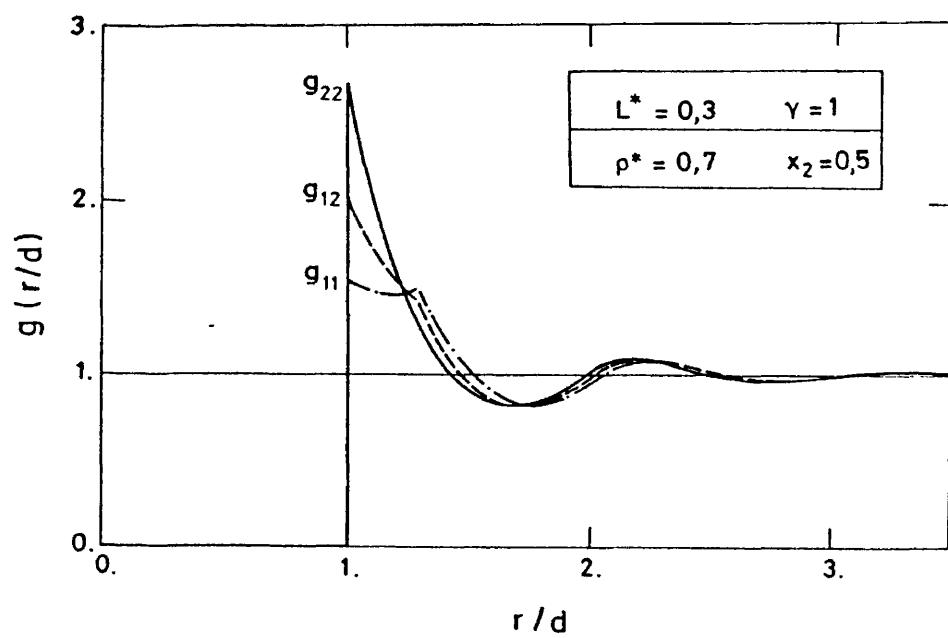


FIG. 4.6

do a la aditividad de los diámetros atómicos, $g_{ij}(r)$ presenta valores intermedios a los definidos por los átomos de la misma especie.

Ya que el potencial de interacción entre los átomos es un potencial rígido, para las distancias de separación entre átomos menores a las de contacto, la función de distribución es cero, $g_{ij}(r)=0$, ($i,j=1,2$), si $r<d$. Por la misma razón, cuando $r=d$ las $g_{ij}(r)$ presentan una discontinuidad y un primer máximo muy acusado, correspondiente a la distancia de máxima probabilidad de encontrar los átomos que definen la primera capa de coordinación del átomo central. A medida que aumentamos la distancia de separación entre los átomos, aparecen en la función una serie de mínimos y máximos que disminuyen en intensidad y configuran el emplazamiento de las capas atómicas sucesivas. Finalmente, los valores de la función de distribución tienden a la unidad, es decir $g_{ij}(r)=1$ si $r \gg d$; indicando así, la ausencia de correlaciones entre los átomos y la desaparición de la estructura en el seno del fluido. Además, encontramos en $g_{11}(r)$ y $g_{12}(r)$ las discontinuidades de sus derivadas propias del modelo RISM a la distancia de separación entre átomos $r=d+L$. Aunque, ésta es menos acusada en $g_{12}(r)$, sobre todo a densidades altas (Figura 4.2 y 4.3).

A densidades bajas, ($\rho^*=0$), las características que presentan las funciones de distribución que definen los átomos de la dumbbell, $g_{11}(r)$ y $g_{12}(r)$, se justifican por la naturaleza rígida del potencial intermolecular. Veámoslo, en primer lugar y de forma más detallada, en las interacciones mixtas. Cuando la distancia de separación entre los átomos verifica $r > d+L$, la escasa concentración de moléculas en el fluido nos asegura la inexistencia de una tercera molécula en los alrededores, y la dumbbell puede tener cual

quier orientación; y en consecuencia, $g_{12}(r)=1$ para $r > d+L$. Sin embargo, para las distancias comprendidas en el intervalo $d < r < d+L$, la presencia del segundo átomo de la dumbbell impide algunas orientaciones, cambiando así, el hábito de la curva y tomando valores menores que uno. Si se utilizan argumentos similares, se justifican las correlaciones establecidas entre los átomos de las moléculas diatómicas, las distancias $d+2L$ y $d+L$ marcan los diferentes hábitos de la función, indicando la presencia de uno, o de los dos átomos contiguos. Es necesario que $r > d+2L$ para que $g_{11}(r)=1$ (Figura 4.2 y 4.3, Tabla 4.7).

TABLA 4.7

FUNCIONES DE DISTRIBUCION RADIAL OBTENIDAS A $\rho^*=0$ DE UN SISTEMA (X-X,Y), CON $L^*=0.3$. g_{xx}^e Y g_{xy}^e DENOTAN LOS VALORES EXACTOS, OBTENIDOS POR INTEGRACION NUMERICA (i. e. $\langle \exp(-\beta u_{ij}) \rangle$). LAS DOS ULTIMAS COLUMNAS RECOGEN LOS VALORES DADOS POR LA TEORIA RISM A BAJAS DENSIDADES.

r/d	g_{xx}^e	g_{xy}^e	g_{xx}	g_{xy}
			(RISM $\rho^*=0$)	
1.0	0.329	0.574	0.548	0.740
1.1	0.518	0.726	0.677	0.824
1.2	0.710	0.869	0.809	0.908
1.3	0.913	0.999	0.957	0.996
1.4	0.960	-	0.983	1.000
1.5	0.991	-	0.995	-
1.6	0.999	-	1.000	-

A densidad cero, los valores exactos de las funciones de distribución se obtienen mediante la expresión

$$g_{ij}^d(r) = \langle \exp(-\beta \omega_{ij}(1,2)) \rangle_{\Omega_1, \Omega_2}$$

donde $\beta = (kT)^{-1}$, ω_{ij} es la energía potencial molecular y $\langle \dots \rangle$ representa el valor medio sobre todas las orientaciones compatibles con la distancia r establecida entre los átomos considerados. Compararemos nuestros resultados con los obtenidos numericamente. Como vemos en la Tabla 4.7, en torno a la distancia de contacto, los resultados de la teoría se desvían notablemente de los "exactos". Esta desviación, sin embargo, disminuye rápidamente al alejarnos de la zona de contacto, convergiendo ambas series de valores.

Observemos, a continuación, las $g_{ij}(r)$, ($i, j=1,2$), definidas para las dos mezclas estudiadas a una misma densidad y composición (Tabla 4.5 y 4.6). Como vemos, el primer máximo de las $g_{ij}(r)$ ($j=1,2$) definidas por la mezcla con dumbbells de $L^*=0.6$ son más intensos que los definidos por las mezclas con dumbbells de $L^*=0.3$. Sin embargo, en el segundo y tercer máximo el comportamiento de ambos sistemas es opuesto, siendo ligeramente menos intensos los máximos definidos por la mezcla con dumbbells de $L^*=0.6$. La primera observación se interpreta teniendo en cuenta la mayor superficie de contacto que presentan los átomos de la dumbbell con $L^*=0.6$. La segunda, se debe buscar en la asimetría de la misma molécula, ya que ambas mezclas presentan la misma densidad y composición. Sabemos que a medida que aumenta la separación entre los átomos en el seno del fluido, su estructura se relaja, y por lo tanto, la libre rotación de las moléculas con $L^*=0.3$, apenas varía las posiciones de máxima probabilidad de encontrar a uno de

sus átomos indistintamente; sin embargo, si aumentamos la elongación de la molécula diatómica, la rotación de las moléculas permite encontrar a los átomos de una misma capa de coordinación sobre un mayor intervalo de separación, suavizándose, por consiguiente, las funciones de distribución correspondientes.

4.3.2 DESPLAZAMIENTO DEL SEGUNDO MAXIMO DE LA FUNCION DE DISTRIBUCION ATOMO-ATOMO.

La discontinuidad del potencial de interacción a la distancia de contacto, $r=d$, impide utilizar el emplazamiento del primer máximo, $r_{ij}^{*(1)}$, de las funciones de distribución, $g_{ij}(r)$, para obtener información estructural sobre la primera capa de átomos vecinos. No obstante, esta no es una grave limitación, pues como afirman Hoheisel y col.⁴³, la variación del emplazamiento del primer máximo con la composición no es muy importante para los sistemas que interaccionan con potenciales centrales blandos. Por esta razón, y debido a que las funciones de distribución centro-centro únicamente nos informan de la distribución de los átomos pertenecientes a moléculas diferentes, independientemente de la orientación de éstas, la mayor información estructural se obtiene a partir de los cambios de emplazamiento del segundo máximo, $r_{ij}^{*(2)}$, de las diferentes $g_{ij}(r)$ al variar la composición de la mezcla.

La Tabla 4.8 recoge la posición del segundo máximo, $r_{ij}^{*(2)}$, de las tres funciones de distribución de las mezclas a composición equimolecular, $x_2=0.5$, y de las componentes puros (para ser más exactos, las obtenidas cuando $x_2=0.01$ y $x_2=0.99$, siendo x_2 la fracción molar del componente esférico). El menor volumen y esfericidad del segundo componente hace que se cumpla la rela -

ción $r_{22}^{*(2)} < r_{12}^{*(2)} < r_{11}^{*(2)}$. Observaremos, también, que la variación de $r_{ij}^{*(2)}$ con la composición en la mezcla formada por dumbbells de $L^*=0.3$ es similar a la obtenida en el caso de una mezcla de esferas rígidas. Lo cual no debe de extrañar, pues la dumbbell con $L^*=0.3$ es prácticamente esférica. Comentaremos, ahora, lo que sucede cuando se anula la fracción molar del componente esférico, $x_2=0$, en ambos tipos de mezclas. La sustitución en la mezcla de moléculas esféricas por diatómicas de L^* diferentes debería dar origen a cambios en la posición del segundo máximo. Sin embargo, los resultados de la Tabla 4.8 contradicen esta observación. En las dos mezclas $r_{22}^{*(2)}$ varía idénticamente, y de forma lineal, respecto a la composición. Como ambos sistemas tienen sus átomos definidos por el mismo diámetro, podemos concluir que en las interacciones mixtas la geometría molecular de la dumbbell no tiene ninguna incidencia.

TABLA 4.8

EMPLAZAMIENTO DEL SEGUNDO MAXIMO DE $g_{ij}^{ab}(r)$
RESPECTO A LA COMPOSICION

L^*	x_2	$r_{11}^{*(2)}$	$r_{12}^{*(2)}$	$r_{22}^{*(2)}$
0.3	0.01	2.350	2.300	2.250
	0.50	2.275	2.225	2.175
	0.99	2.200	2.150	2.100
0.6	0.01	2.487	2.336	2.250
	0.50	2.250	2.225	2.175
	0.99	2.136	2.125	2.100

Es interesante obtener los desplazamientos de los segundos máximos, $r_{ii}^{*(2)}$ ($i=1,2$), con la composición, tomando como referencia la posición de los mismos en los componentes puros. Así, se define el desplazamiento en magnitudes reducidas, $\Delta r_{ii}^{*(2)}$, por la relación

$$\Delta r_{ii}^{*(2)}(x_i) = r_{ii}^{*(2)}(x_i) - r_{ii}^{*(2)}(1) \quad (4.25)$$

Los resultados que ofrecen las mezclas estudiadas están representados en la Figura 4.7, en función de la composición del componente esférico, x_2 . En la figura, las líneas a trazos corresponden a la mezcla con dumbbells de $L^*=0.3$, y las líneas continuas a la de dumbbells con $L^*=0.6$.

La variación lineal con la composición del emplazamiento de la segunda capa de átomos en la mezcla de dumbbells con $L^*=0.3$ también está reflejado en la Figura 4.7. Los desplazamientos de los máximos de ambas funciones son idénticos, pero de distinto signo, respecto a la fracción molar de los átomos que las definen. Siendo, como es lógico, el signo negativo para la especie de mayor volumen. Consideremos, momentáneamente, la mezcla formada tras sustituir la molécula diatómica de $L^*=0.3$ por una esfera rígida de idéntico volumen; su diámetro, definido por la ecuación (4.24), y expresado en magnitudes reducidas será $\sigma^* = \sigma/d = 1.13$. Al variar la composición de esta mezcla, ya que mantenemos constante la densidad reducida, lo que haremos será sustituir un número determinado de esferas por otro de distinto diámetro; de esta manera, la variación de la posición de la segunda capa de coordinación será idéntica a la diferencia de diámetros de ambos componentes, en nuestro caso $\Delta \sigma_i^* = \pm 0.13$. Observando la figura, comprobare-

120

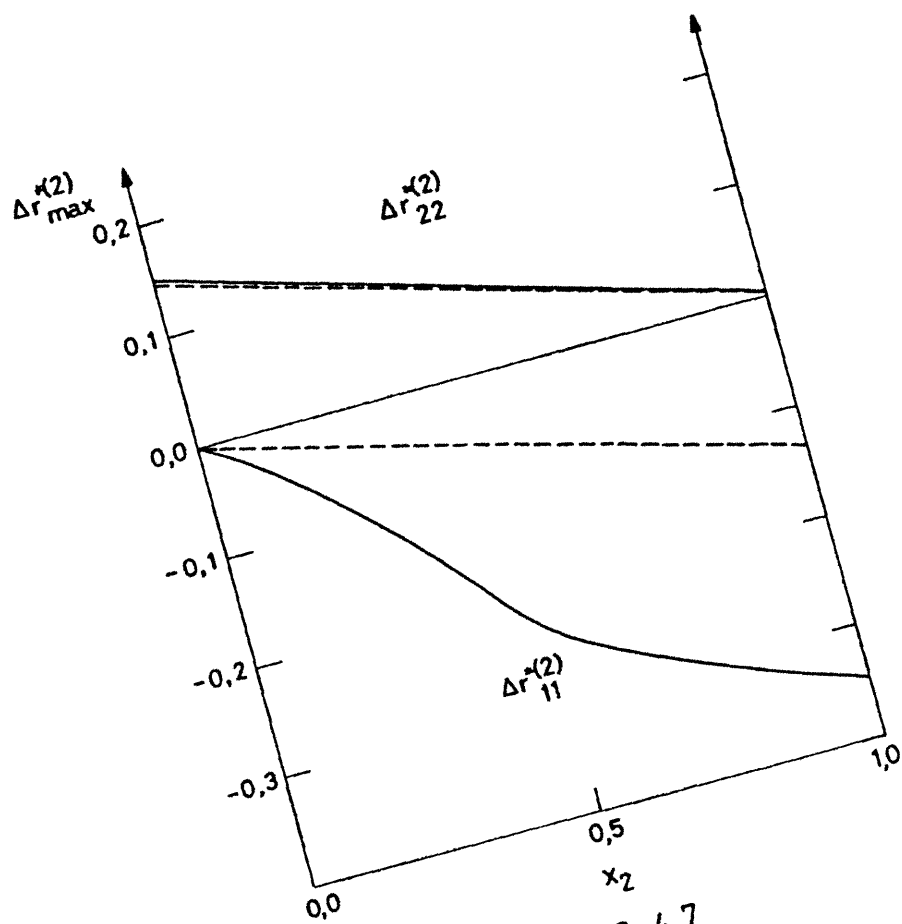


FIG. 4.7

mos como la variación máxima con la composición de la posición de los segundos máximos en las $g_{ij}(r)$ de la mezcla de dumbbells de $L^*=0.3$ se encuentra en el intervalo $\pm 0.14-0.15$, lo cual hace patente el carácter esférico de la molécula diatómica con $L^*=0.3$.

Por otro lado, la introducción de moléculas esféricas en la mezcla con dumbbells de $L^*=0.6$, provoca un desplazamiento importante, y no lineal, de la segunda capa de coordinación de los átomos de la dumbbell; mientras que la variación de posición de la segunda capa de los átomos esféricos presenta una variación similar a la de la mezcla con dumbbells de $L^*=0.3$. La mayor variación de $\Delta r_{11}^{*(2)}$ se verifica en el intervalo de composición del componente esférico $0 \leq x_2 \leq 0.5$, destacándose como para las fracciones molares $x_2 \geq 0.5$ la curva presenta la misma pendiente que en la mezcla anterior.

4.3.3 INDICES DE COORDINACION DE LA MEZCLA

Otra fuente de información de la estructura de un fluido reside en el estudio de los números de coordinación de cada uno de los átomos que definen a las especies componentes, y la variación de éstos con la composición. La teoría RISM obtiene de forma independiente las funciones de distribución átomo-átomo definidas por la mezcla, y por integración de éstas se calculan los números de coordinación. El valor absoluto de éstos varía, según el criterio empleado para definirlos; no obstante, la máxima información se extrae a partir de los cambios relativos que experimentan con la composición. De forma general, definimos el número de coordinación, $n_{ij}^{\alpha\beta}(r)$, por la expresión

$$n_{ij}^{\alpha\beta}(r) = 4\pi \rho_j \int_0^r g_{ij}^{\alpha\beta}(y) y^2 dy \quad (4.26)$$

El significado físico de la función $n_{ij}^{\alpha\beta}(r)$ está determinado porque define el número medio de átomos β , pertenecientes a moléculas diferentes de la especie j , que se encuentran en una esfera de radio r y en cuyo centro encontramos el átomo α de la especie molecular i . Si r es la coordenada que define los emplazamientos del primer y segundo mínimo, $n_{ij}^{\alpha\beta}(r)$ determina los índices de coordinación atómicos de la primera y segunda capa, respectivamente.

Imaginemos una mezcla binaria ideal formada por esferas rígidas del mismo diámetro, los índices de coordinación de la primera y segunda capa, denotados por $n_{ij}^{(1)}$ y $n_{ij}^{(2)}$, respectivamente, crecen monotonamente respecto a la concentración de las moléculas de la especie j . El número de coordinación de un fluido de esferas rígidas unicomponente a densidades líquidas es doce. Entonces, para una composición equimolecular, nuestra mezcla ideal al presentará en la primera capa de vecinos seis esferas de cada uno de los componentes. Como es lógico pensar, cualquier variación de la geometría molecular producirá alteraciones en esta distribución; veamoslo a continuación sobre las mezclas RISM estudiadas.

En las Figuras 4.8 y 4.9 se han representado los números de coordinación de las dos primeras capas de las mezclas RISM que contienen dumbbells de $L^*=0.3$ y $L^*=0.6$, respectivamente. Ninguno de los sistemas estudiados presenta un comportamiento de mezcla ideal, aunque la desviación de la mezcla con dumbbells de $L^*=0.3$ sea pequeña. En ambos tipos de mezclas $n_{ij}^{(k)}$ ($i, j=1,2$) es una función cóncava o convexa según que la molécula que contiene al á

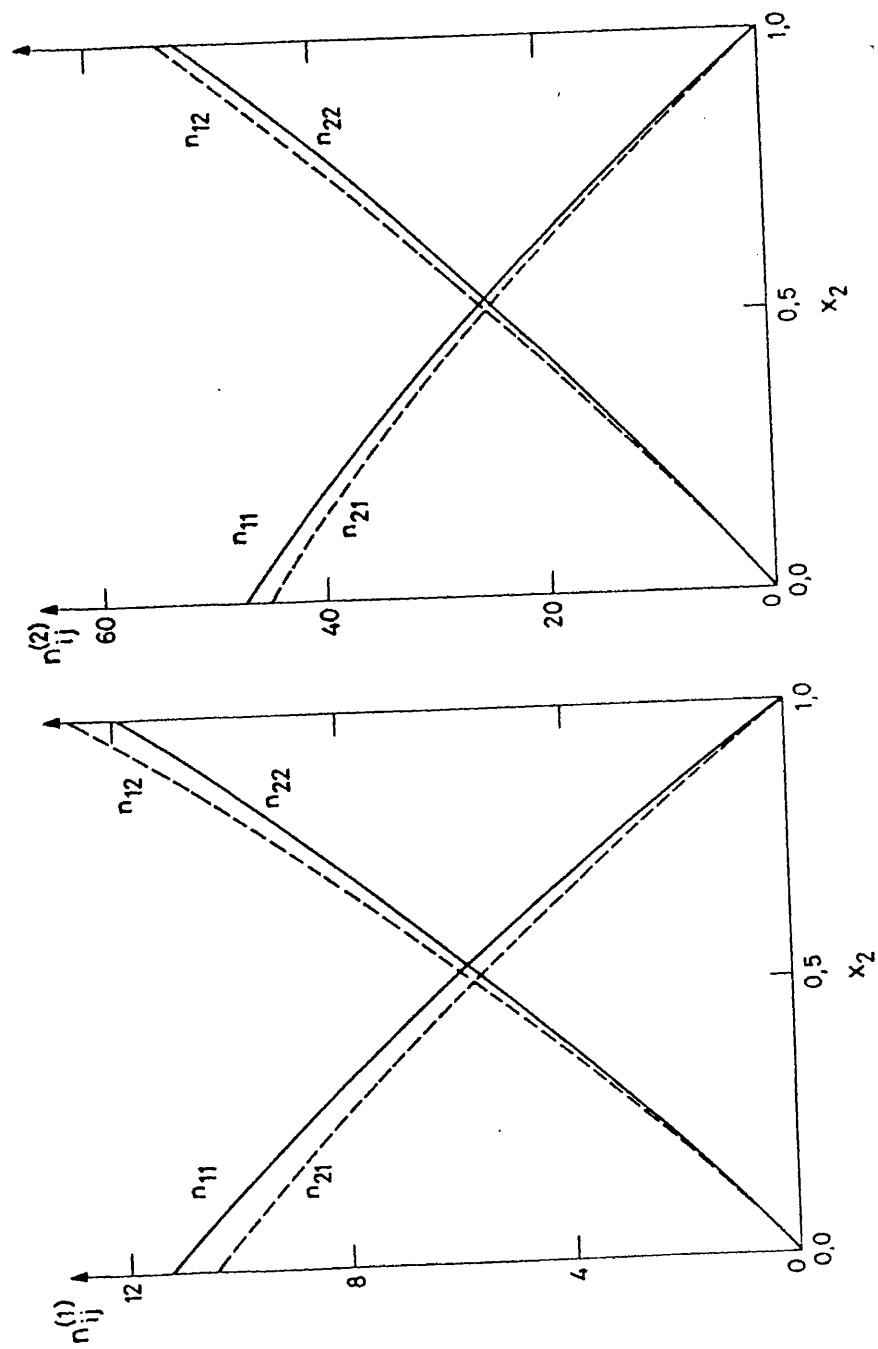


FIG. 4.8

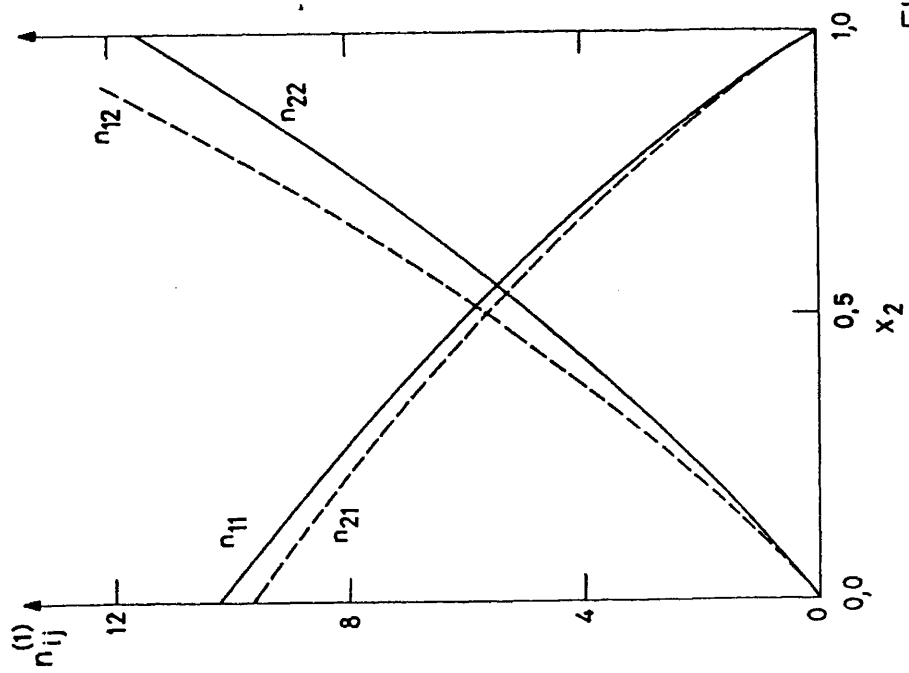
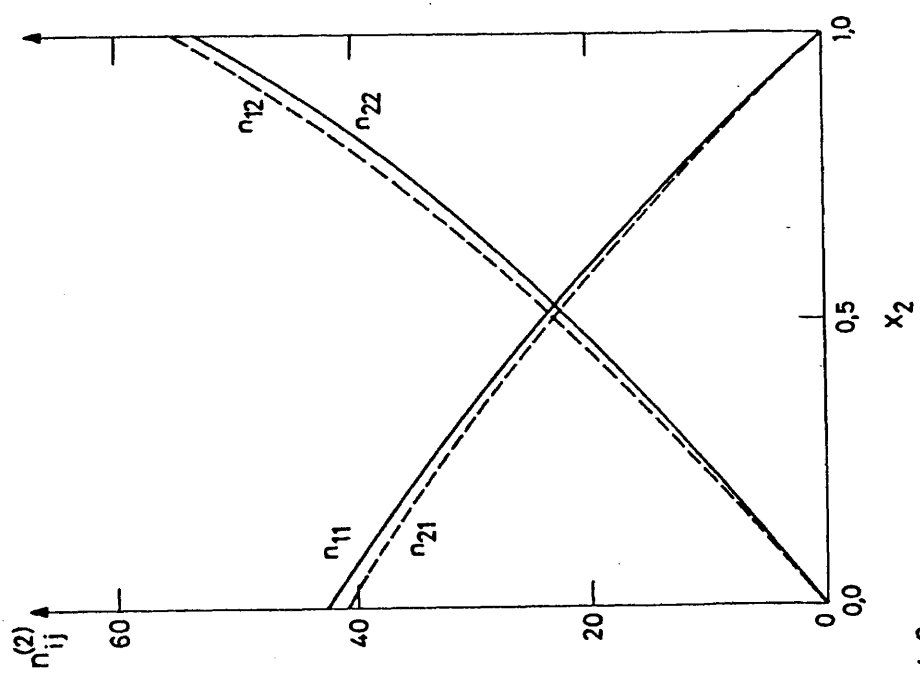


FIG. 4.9

tomo j tenga menor o mayor volumen que la molécula que contiene al átomo i . Los mayores valores de $n_{ij}^{(k)}$ corresponden a aquellos átomos centrales que pertenecen a las moléculas de mayor volumen. En las mezclas RISM estudiadas aquí, la molécula diatómica tiene mayor volumen que la esférica. Es necesario, pues, un enriquecimiento de la mezcla en éste componente para que ambos tipos de átomos tengan el mismo número de átomos de la misma especie a su alrededor. La fracción molar a la cual se encuentra la equidistribución para ambas especies atómicas son $x_2=0.53$ y $x_2=0.55$, según que la dumbbell tenga un $L^*=0.3$ ó 0.6 , respectivamente.

A una composición dada, la diferencia $\Delta_i^{(k)} = (|n_{ii}^{(k)} - n_{ji}^{(k)}|)$ permite hacer algunas consideraciones sobre la geometría de las moléculas a las que pertenece el átomo central. En la mezcla con dumbbells de $L^*=0.3$, $\Delta_i^{(k)}$ no es importante, debido a la similitud geométrica de ambas especies moleculares. Sin embargo, para las dumbbells con $L^*=0.6$, $\Delta_i^{(1)}$ aumenta ligeramente para los números de coordinación del componente esférico ($i=2$), y disminuye para los átomos de la dumbbell ($i=1$). La gran asimetría de la molécula diatómica ofrece una gran superficie de contacto a las esferas del segundo componente, y provoca el aumento de $\Delta_i^{(1)}$ ($i=2$).

La geometría diferente que presentan los componentes de las mezclas estudiadas incide de forma distinta en el número de coordinación de ambos componentes, cuando las mezclas presentan composiciones próximas a las de los componentes puros. Veámoslo en los resultados representados en las Figuras 4.8 y 4.9. Los índices de coordinación de la primera capa de moléculas del componente esférico puro, $n_{22}^{(1)}$, son 11.8 y 11.5, según que el fluido proceda de la mezcla con dumbbells de $L^*=0.3$ ó 0.6 , respectivamente. Sin embargo, nos encontramos con $n_{11}^{(1)}$ menores, dependiendo de

la distancia de separación de los átomos de la dumbbell. En estos sistemas el átomo contiguo al átomo central desaloja a otras moléculas, por lo que disminuye el número de coordinación.

En cuanto a la segunda capa de coordinación, $k=2$, tenemos que decir que para ambos tipos de mezclas se observa la norma general de que al aumentar (k) (es decir, la distancia de separación entre los átomos) la microestructura del fluido tiende a desaparecer y los números de coordinación de los distintos componentes se comportan de forma muy similar respecto a la composición. La composición de equidistribución tiende a fracciones molares $x_i=0.5$ y las diferencias $\Delta_i^{(2)}$ no son importantes, aproximándose al comportamiento ideal.

4.4 ESTRUCTURA DE LA MEZCLA N_2/Ar

Dadas las limitaciones que presentan las técnicas experimentales usuales (difracción de neutrones o rayos X) para estudiar la estructura de sistemas multicomponentes, la teoría RISM adquiere una gran importancia, pues permite abordar las propiedades estructurales de estos sistemas a partir de las funciones de distribución átomo-átomo. Nuestro estudio ha sido particularizado a la mezcla N_2/Ar a la temperatura de solidificación del argón, 84 K. Las fracciones molares y las densidades de las mezclas estudiadas están recogidas en la Tabla 4.9.

Los parámetros geométricos de las partículas RISM asociadas a la mezcla real se definen teniendo en cuenta el papel determinante de las interacciones repulsivas en las propiedades estructurales de los líquidos¹⁰. La parte repulsiva del potencial

TABLA 4.9

DENSIDADES DE LA MEZCLA N_2/Ar A 84 K

x_A	ρ (gr./cc.)	ρ (\AA^{-3})
0.0000	0.777	0.0167
0.2081	0.881	0.0174
0.5221	1.052	0.0185
0.8156	1.266	0.0202
1.0000	1.413	0.0213

ISM $\omega_{ij}^{\circ}(1,2)$ viene expresado por

$$\omega_{ij}^{\circ}(1,2) = \sum_{\lambda=1}^{n_i} \sum_{\eta=1}^{n_j} u_{ij}^{\circ\lambda\eta} (|r_i^{\lambda}(1) - r_j^{\eta}(2)|) \quad (4.27)$$

donde $u_{ij}^{\circ\lambda\eta}(r)$ es el potencial repulsivo átomo-átomo definido por

$$\begin{aligned} u_{ij}^{\circ\lambda\eta}(r) &= \epsilon_{ij}^{\lambda\eta} + 4\epsilon_{ij}^{\lambda\eta} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}^{\lambda\eta}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}^{\lambda\eta}}{r} \right)^6 \right] \quad r \leq 2^{1/6} \sigma_{ij}^{\lambda\eta} \\ &= 0 \quad r \geq 2^{1/6} \sigma_{ij}^{\lambda\eta} \end{aligned} \quad (4.28)$$

El diámetro de la esfera rígida asociada a cada átomo se define a partir del potencial repulsivo átomo-átomo, mediante la relación

$$d_{ij}^{\lambda\eta} = \int_0^{\infty} \{1 - \exp(-\beta u_{ij}^{\circ\lambda\eta}(r))\} dr \quad (4.29)$$

Fisicamente, ésta definición de $d_{ij}^{\lambda\eta}$ corresponde a la solución de la ecuación

$$kT \approx u_{ij}^{\lambda_4}(d_{ij}^{\lambda_4})$$

La distancia de separación entre los centros de la dumbbell es la de separación de los átomos de nitrógeno, $L=1.09$ A. Los parámetros que definen el potencial átomo-átomo del nitrógeno han sido obtenidos por Cheung y Powles⁴⁷ ajustando las propiedades termodinámicas por dinámica molecular. En el caso del argon hemos empleado un potencial de Lennard-Jones, definido por los parámetros de Mitchels y col.⁴⁷. La Tabla 4.10 recoge los parámetros del potencial real y del sistema RISM asociado a él. Este último está formado por una mezcla de dumbbells y esferas rígidas cuyos diámetros vienen dados por la relación $\gamma = \frac{d_A}{d_N} = 1.076$ y una distancia de separación entre los centros de la partícula dumbbell de $L^*=0.335$.

TABLA 4.10

PARAMETROS DEL MODELO DE POTENCIAL ATOMO-ATOMO. DIAMETROS ATOMICOS

Substancia	L (A)	$\epsilon/k(K)$	σ (A)	Diámetros atómicos (A)
N-N ⁴⁷	1.09	37.3	3.310	3.254
A-A ⁴⁷	-	119.8	3.405	3.500

Dada la influencia que ejercen las fuerzas repulsivas al definir las propiedades estructurales de los líquidos, podemos considerar

$$g_{ij}^{\lambda_4}(r) \approx g_{ij}^{d,\lambda_4}(r)$$

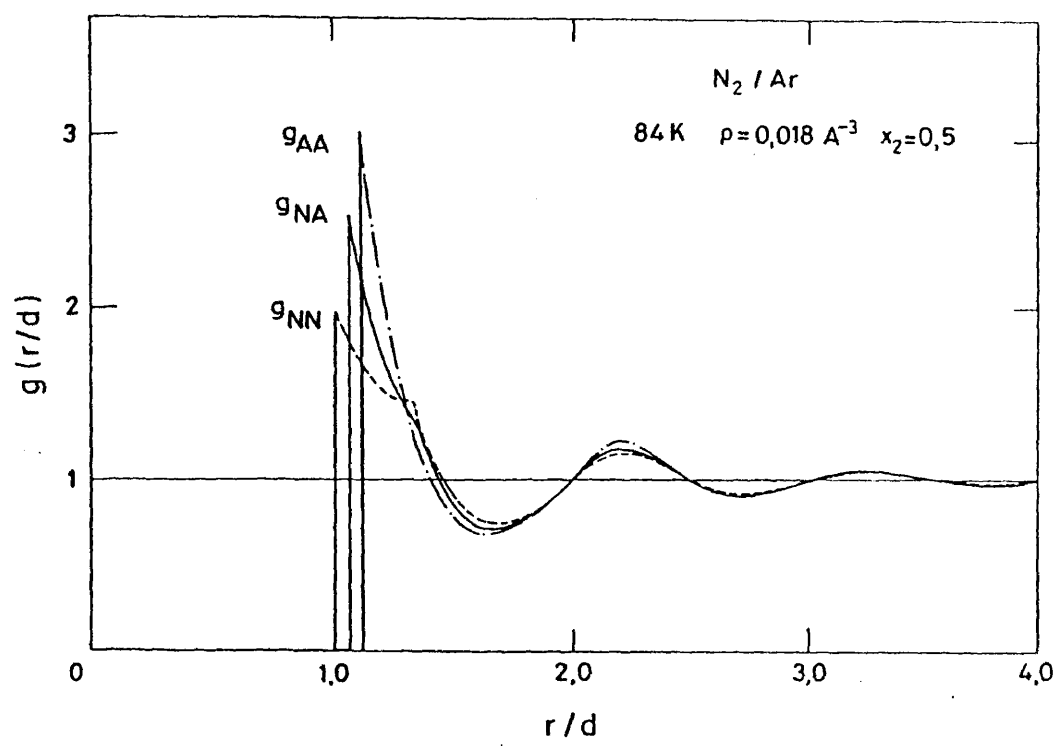


FIG. 4.10

donde g^o es la función de distribución radial átomo-átomo definida por el potencial repulsivo del líquido real y g^d la definida por el fluído RISM asociado.

La Figura 4.10 muestra las tres funciones de distribución g_{NN} , g_{NA} y g_{AA} , de una mezcla equimolecular, representadas en magnitudes reducidas (el parámetro de reducción es el diámetro de los átomos de nitrógeno). La geometría de los componentes queda patente por las características de las diferentes $g_{ij}(r)$ que presenta la mezcla, fundamentalmente para las correlaciones atómicas de la primera capa. A partir del segundo máximo, las tres funciones presentan un comportamiento análogo y la estructura del fluído se extiende a valores de $r > 4d_N$.

En la Figura 4.11 se han representado los desplazamientos del segundo máximo de las funciones de distribución establecidas por los átomos de una misma especie respecto a la composición. El signo del desplazamiento es negativo para los átomos de nitrógeno y positivo para el argon, reflejando así, la diferencia de volumen de ambas especies. El comportamiento lineal de éstos es explicable dada la escasa no esfericidad del nitrógeno.

La Figura 4.12 presenta la variación de los números de coordinación de las mezclas en la primera y segunda capa de átomos vecinos pertenecientes a distintas moléculas para cada uno de los átomos componentes. Dada la proximidad de la geometría que presentan ambas especies moleculares, la mezcla ofrece índices de coordinación similares a los de una mezcla ideal. En condiciones de equimolecularidad el mayor volumen de la molécula de nitrógeno desplaza a los átomos de argon en la primera capa de vecinos, y la

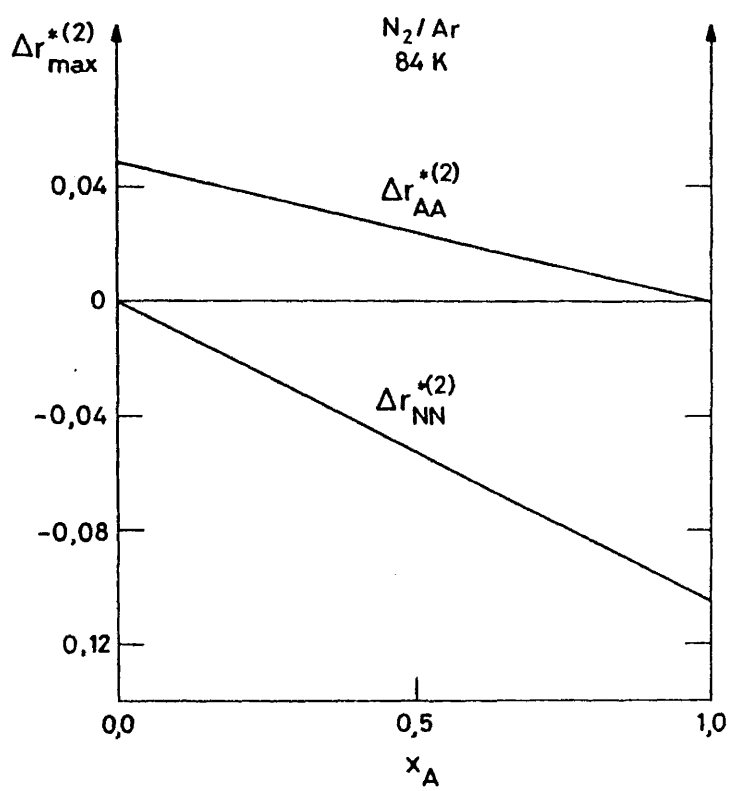


FIG. 4.11

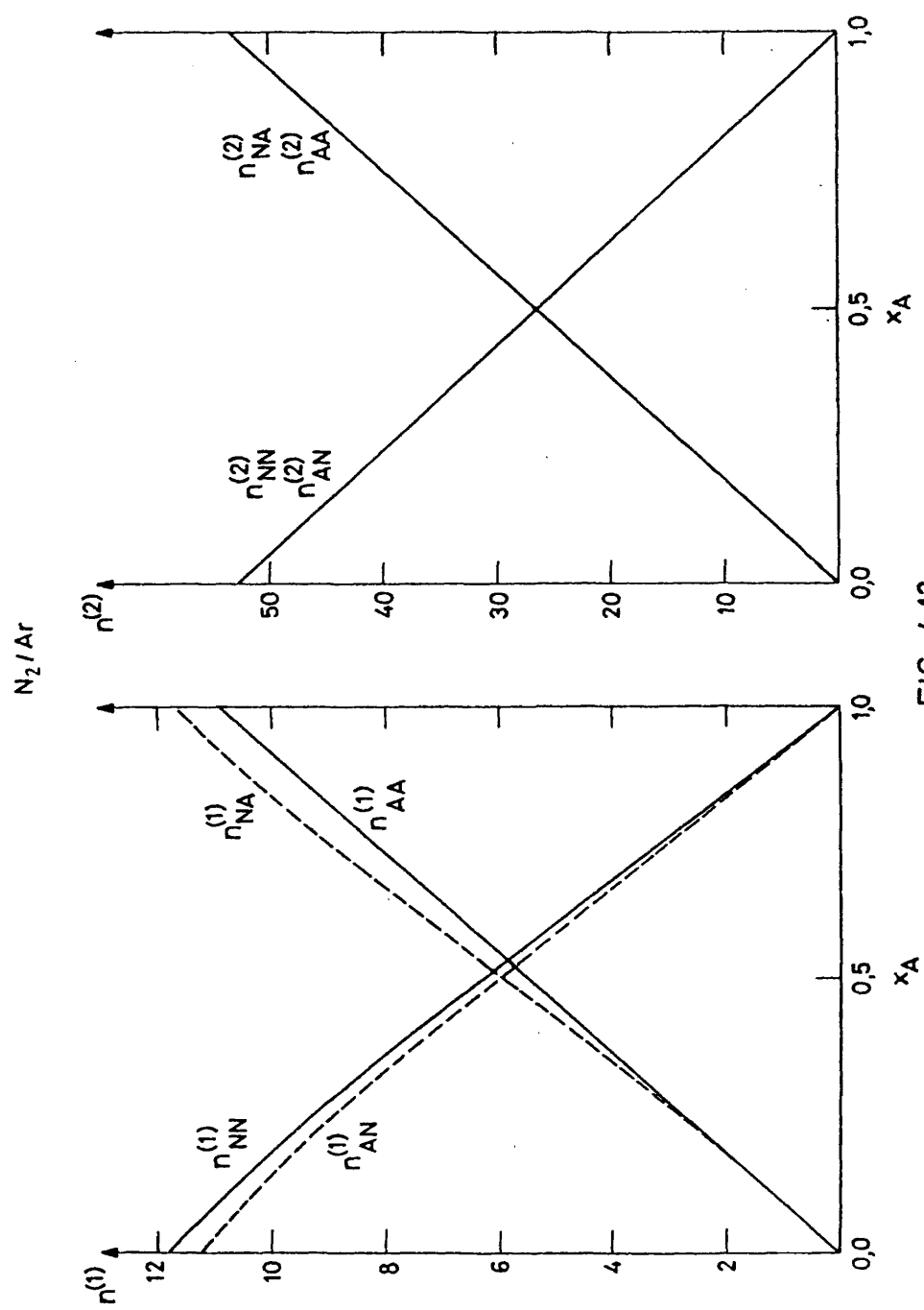


FIG. 4.12

composición microscópica de ésta no coincide con la media del fluido. En la segunda capa, sin embargo, los índices de coordinación de ambas clases de átomos son idénticos, aproximándose prácticamente a los de un sistema ideal.

4.5 FACTOR DE COMPRESIBILIDAD EN LA APROXIMACION RISM

Desde el punto de vista termodinámico, el cálculo del factor de compresibilidad a partir de las funciones de correlación centro-centro, $c_{ij}^{\alpha\beta}(r)$, constituye un test apropiado para estudiar la precisión de la aproximación RISM (3.37). Con esta perspectiva hemos obtenido la ecuación de estado de una mezcla binaria, tipo (X-X,Y), a partir de la ecuación de la compresibilidad (3.78) deducida en el último apartado del capítulo anterior.

La ecuación (3.78) da el factor de compresibilidad de un fluido poliatómico multicomponente en función de la variación respecto a la densidad de las transformadas de Fourier de las funciones de correlación centro-centro, $\hat{c}_{ij}^{\alpha\beta}(k)$ en el punto $k=0$. El valor de $\hat{c}_{ij}^{\alpha\beta}(0)$, según (4.12), viene dado por

$$\hat{c}_l(0) = d_l^3 \sum_{\kappa} K_{\kappa} a_{\kappa}^l \quad (l = 1, 2, 3) \quad (4.30)$$

donde K_{κ} es una constante procedente de (4.13) tras igualar $k=0$,

$$K_{\kappa} = L_{\kappa}(0) = 4\pi(\kappa-1)! \sum_{s=0}^{\kappa-1} \frac{(-1)^{\kappa+s-1}}{(s+3) s! (\kappa-s-1)!} \quad (4.31)$$

Si se sustituye (4.30) en (3.78) el cálculo del factor de compresibilidad depende de la variación de los coeficientes a_{κ}^1 con la densidad media del fluido. Estos han sido obtenidos utilizando

las técnicas numéricas descritas en el primer apartado. La integración de (3.78) se ha realizado empleando cuarenta y cinco puntos. Una precisión del 1% en los coeficientes a_k^1 (es decir $\delta < 0.01$) permite obtener los factores de compresibilidad de la mezcla con un error menor al 1%, respecto a los obtenidos cuando la precisión es de 1%. (es decir $\delta < 0.001$).

Lowden y Chandler¹⁸ afirmaron en su trabajo inicial que la precisión de la ecuación RISM al obtener las propiedades termodinámicas del sistema era similar a la exactitud de la teoría de Percus-Yevick (PY) para esferas rígidas. No obstante, estudios posteriores en sistemas unicomponentes^{37,40,42} han resalta-
do las desviaciones de los factores de compresibilidad dados por la teoría RISM frente a los obtenidos por métodos de Monte-Carlo. Estas desviaciones se explican³² si consideramos que la resolución de la ecuación RISM implica la sustitución de las relaciones exactas (3.39) y (3.40)

$$[\omega * c * \omega(r)]_{\alpha\gamma} = 0 \quad r > R_{\alpha\gamma}$$

$$h_{\alpha\gamma}(r) = -1 \quad r \leq d_{\alpha\gamma}$$

por las expresiones aproximadas (3.41)

$$c_{\alpha\gamma}(r) = 0 \quad r > d_{\alpha\gamma}$$

$$h_{\alpha\gamma}(r) = -1 \quad r \leq d_{\alpha\gamma}$$

Mediante la aproximación, $c_{\alpha\gamma}(r) = 0$ en el intervalo $d_{\alpha\gamma} \leq r \leq R_{\alpha\gamma}$, donde $R_{\alpha\gamma} = d_{\alpha\gamma} + L + L$ y depende de la geometría de las especies mole-

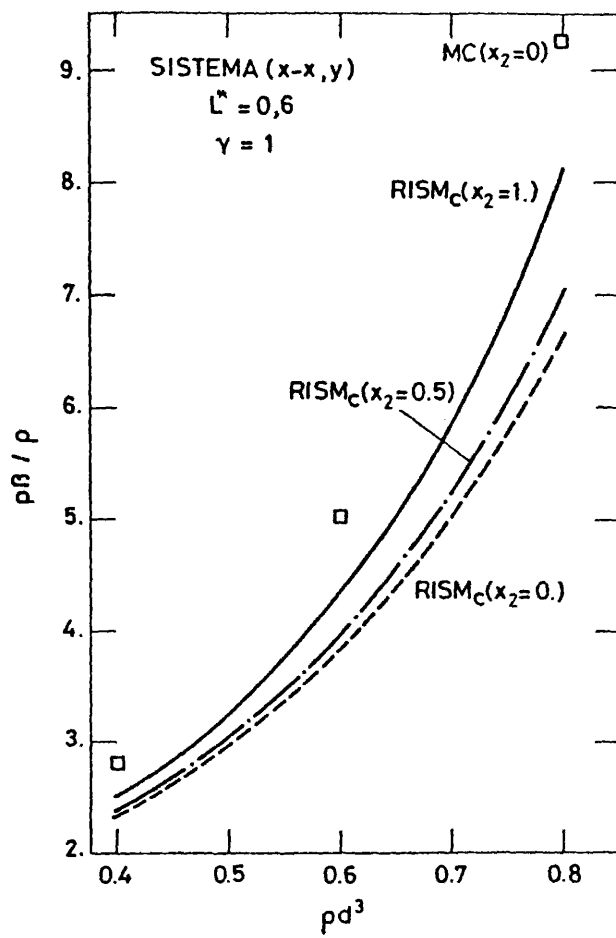


FIG. 4.13

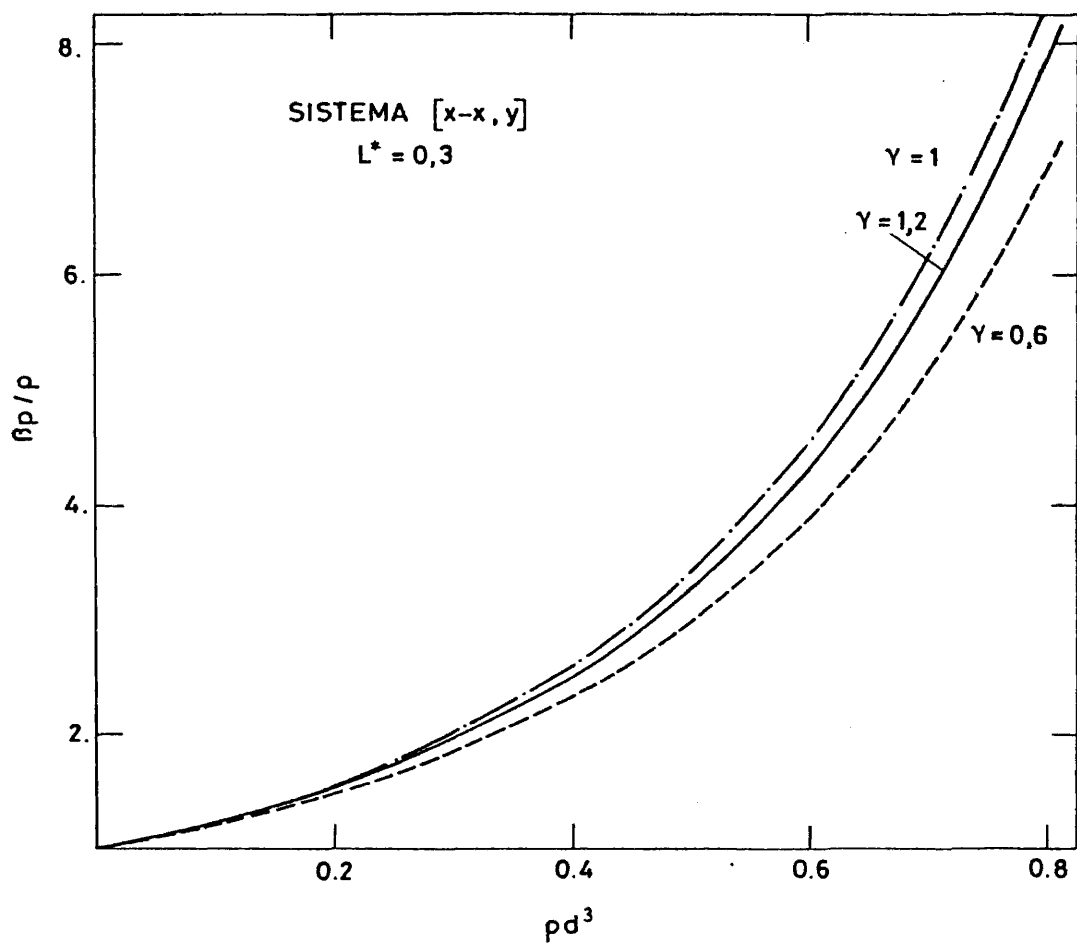


FIG. 4.14

culares que interaccionan. El error así introducido aumenta con la distancia de separación de los átomos de la dumbbell.

Estas consideraciones, también, se desprenden de los resultados obtenidos en el caso de una mezcla. Hemos calculado, en primer lugar, los factores de compresibilidad de una mezcla con átomos del mismo diámetro ($\gamma=1$), y separados entre sí en la diatómica por $L^*=0.6$. Como muestra la Figura 4.13 el factor de compresibilidad de la mezcla equimolecular presenta valores intermedios a los de los componentes puros. La teoría RISM predice presiones muy por debajo de los resultados de Monte-Carlo⁴⁰. En segundo lugar, hemos obtenido los factores de compresibilidad de mezclas equimoleculares, con moléculas que presentan átomos de diferentes diámetros y con una distancia de separación entre sí en la diatómica de $L^*=0.3$. Podemos ver en la Figura 4.14 como a una misma densidad, el factor de compresibilidad varía de forma irregular cuando $\gamma \neq 1$. La diferenciación en la geometría de ambos componentes posibilita un mayor empaquetamiento de las moléculas, disminuyendo, por consiguiente, la presión del sistema.

CAPITULO VESTUDIO DE LAS PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE EXCESO5.1 INTRODUCCION

El objetivo de una teoría termodinámica de mezclas no es tanto conocer el valor absoluto de sus propiedades, sino las propiedades denominadas de mezcla². Estas pueden ser definidas de formas diferentes (a volumen constante, a densidad de partículas constante, etc.); aunque, usualmente, se calculan a presión y temperatura constante.

Consideremos una mezcla formada por N moléculas, de las que N_s pertenecen a la especie s , verificandose $\sum N_s = N$. Las funciones de mezcla se denotan por el superíndice M , y se definen a partir de la relación

$$X^M = X(p, T, N) - \sum_s x_s X_s(p, T, N) \quad (5.1)$$

$X(p, T, N)$ es la propiedad de la mezcla y $X_s(p, T, N)$ la del componente s a la misma presión y temperatura.

Si la energía potencial de una mezcla depende de las

posiciones de sus moléculas, pero no de la especie a la cual pertenecen, la mezcla se considera ideal. Las desviaciones de las propiedades de una mezcla de las de una ideal define las propiedades de exceso de la misma, identificadas en la formulación por el superíndice E. De esta manera, para una mezcla a presión y temperatura constante las funciones de exceso son las diferencias entre sus funciones de mezcla y las de una mezcla ideal a la misma presión, temperatura y composición

$$\chi^E = \chi^M - \chi^{M,id} \quad (5.2)$$

donde $\chi^{M,id}$ es la función de mezcla de una mezcla ideal. En lo sucesivo, siempre que no refiramos a las propiedades termodinámicas de exceso se entenderán cantidades molares.

Una propiedad importante de las funciones de exceso es que cumplen las mismas relaciones termodinámicas que las magnitudes absolutas y de las de mezcla, respectivas². De éstas las más interesantes en nuestro trabajo son

$$H^E = U^E + pV^E \quad (5.3)$$

$$G^E = A^E + pV^E \quad (5.4)$$

$$H^E = -T^2 \left. \frac{\partial(G^E/T)}{\partial T} \right|_p \quad (5.5)$$

$$U^E = -T^2 \left. \frac{\partial(A^E/T)}{\partial T} \right|_{V, V_i} \quad (5.6)$$

La mayoría de las propiedades de exceso experimentales se obtienen a bajas presiones. En estas condiciones, el producto

pV^E apenas contribuye a las sumas (5.3) y (5.4), y de forma aproximada se verifica

$$H^E \simeq U^E \quad (5.7)$$

$$G^E \simeq A^E \quad (5.8)$$

Esto permite comparar las magnitudes experimentales a las calculadas teóricamente a presión cero, reduciéndose, en estas condiciones, las propiedades de exceso significativas al V^E , G^E y H^E .

En el presente capítulo, utilizando la teoría de perturbaciones desarrollada en el capítulo II de esta memoria, se calculan las propiedades de exceso, V^E , G^E y H^E , de las mezclas N_2/Ar y O_2/Ar . Para estas sustancias se disponen de potenciales átomo-átomo, tipo Lennard-Jones, que reproducen de forma adecuada diversas propiedades termodinámicas⁴⁷. Los parámetros que definen al potencial del nitrógeno y argón están recogidos en la Tabla 4.10, y los del oxígeno⁴⁷ son $\epsilon/k=44.6$ K, $\sigma=3.09$ Å y $L=1.0166$ Å. Por otra parte, ya que no se tiene información sobre las interacciones mixtas átomo-átomo, consideramos aplicables las reglas clásicas de Lorentz-Berthelot, ecuación (1.6). De esta manera, se aborda el estudio de la variación de V^E y G^E con la temperatura y composición, comparando los resultados obtenidos con los experimentales. Desgraciadamente, no se disponen de resultados de simulación para este tipo de sistemas, pues ello permitiría enjuiciar la teoría independientemente de la veracidad del modelo de potencial. Esto nos lleva, finalmente, a estudiar comparativamente las propiedades de exceso de las mezclas equimoleculares con los valores experimentales y los dados por otras teorías, haciendo uso, en

primer lugar, de las reglas de Lorentz-Berthelot, e introduciendo en segundo lugar, un parámetro de corrección en la regla de Berthelot, ecuación (1.7), ajustando el valor teórico de G^E al experimental.

5.2 VOLUMEN DE EXCESO, V^E . METODO DE OBTENCION

El volumen de exceso coincide con el volumen de mezcla, ya que el volumen de mezcla de una mezcla ideal es nulo. Así, según (5.1)

$$V^E = V^M - \sum_s x_s V_s \quad (5.9)$$

La teoría de perturbaciones desarrollada en el capítulo II permite obtener la energía Helmholtz de la mezcla real, ecuación (2.30). Conocida ésta, la ecuación de estado se obtiene a partir de la relación termodinámica

$$p = - \left. \frac{\partial A}{\partial V} \right|_{T, N, x} \quad (5.10)$$

y el factor de compresibilidad del sistema viene dado por

$$\frac{\beta p}{p} = \frac{\beta p_0}{p} + \epsilon \frac{\partial}{\partial p} \left[\frac{A - A_0}{NkT} \right] \quad (5.11)$$

donde $\frac{\beta p_0}{p}$ es el factor de compresibilidad del sistema de referencia a la misma densidad y temperatura, y el segundo sumando define la contribución del potencial de perturbación a dicha propiedad y se calcula mediante la diferenciación numérica de la ecuación (2.30).

Por las razones dadas en el último apartado del capítulo anterior el modelo RISM no es adecuado para obtener las propiedades termodinámicas de un fluido HISM, y por lo tanto, no constituye una vía aconsejable para definir las propiedades de nuestro sistema de referencia. Esto nos lleva a utilizar el método de Boublik y Nezbeda⁴² para obtener la ecuación de estado del fluido de referencia. Para ello, se parte de la ecuación de estado propuesta recientemente por Boublik⁴² para un fluido multicomponente de cuerpos convexos (HCB)

$$\frac{\beta P_0}{\rho} = \frac{1}{(1-\nu\rho)} + \rho \frac{rs}{(1-\nu\rho)^2} + \rho^2 \frac{qs^2(3-\nu\rho)}{9(1-\nu\rho)^3} \quad (5.12)$$

donde

$$r = \sum x_i R_i \quad q = \sum x_i R_i^2$$

$$s = \sum x_i S_i \quad \nu = \sum x_i V_i$$

y V_i , S_i y R_i , denotan las funcionales geométricas correspondientes al volumen, superficie y $(4\pi)^{-1}$ veces la integral de curvatura media del cuerpo convexo que define a la especie molecular i . Dada la similitud geométrica de una molécula HISM diatómica y un esferocilindro, Boublik y Nezbeda utilizaron la anterior ecuación de estado para obtener el factor de compresibilidad de un fluido HISM diatómico unicomponente. Las funcionales geométricas que lo definen fueron tomadas en función del volumen y superficie de la molécula diatómica, y el R_i del correspondiente esferocilindro asociado a ella, y definido por la misma longitud y diámetro (Tabla 5.1).

TABLA 5.1

FUNCIONALES GEOMETRICAS DE CUERPOS CONVEXOS

	Parámetros Geométricos	R_i	S_i	V_i
Esfera	diámetro d	$\frac{d}{2}$	πd^2	$\frac{\pi}{6} d^3$
Esferocilindro	diámetro d longitud L	$\frac{1}{2}(\frac{L}{2}+d)$	$\pi d(L+d)$	$\frac{\pi}{4} d^2 (\frac{2}{3}d+L)$
HISM diatómico	diámetro d longitud L	$\approx \frac{1}{2}(\frac{L}{2}+d)$	$\pi d(1+\frac{L}{d})$	$\frac{\pi}{6} d^3 (1+\frac{3L}{2d} - \frac{1}{2}(\frac{L}{d})^3)$

Tras un estudio riguroso⁴⁹ se puede afirmar que la ecuación HCB constituye el procedimiento más exacto, existente en la actualidad, para obtener las propiedades termodinámicas de flúidos moleculares de dumbbells; y en consecuencia, para aquellos sistemas de referencia definidos por las teorías de perturbaciones al estudiar flúidos de moléculas lineales.

En el cálculo de la contribución de la perturbación a la energía Helmholtz y del factor de compresibilidad de la mezcla nos encontramos tres problemas de tipo numérico importantes. El primero de ellos es la evaluación de la integral

$$\int_{\sigma_{ij}^{*}}^{\infty} u_{ij}^{*}(r) g_{ij}^{*}(r) r^2 dr \quad (5.13)$$

que aparece en la definición de $\frac{A-A_0}{NkT}$, dada por la teoría de perturbaciones, ecuación (2.30). La integral ha sido resuelta mediante un método de Simpson standard, bajo la formulación

$$I = \int_{\sigma_{ij}^{ab}}^{\infty} u_{ij}^{ap}(r) [g_{ij}^{ap}(r) - 1] r^2 dr \quad (5.14)$$

Dadas las características del integrando es aconsejable desdoblar la integral (5.14) en dos, con diferentes valores del intervalo de integración. Las condiciones óptimas seleccionadas, obtienen $\frac{A-A_0}{NkT}$ con un error inferior a $5 \cdot 10^{-4}$ en la integración. La primera integración se extiende hasta valores de $r=1.25\sigma_{ij}^{ab}$, y el intervalo de integración es de $0.005\sigma_{ij}^{ab}$. La segunda se define hasta valores de r para los que el integrando es menor a 0.05, y el intervalo utilizado es $0.06\sigma_{ij}^{ab}$. Las $g_{ij}^{ap}(r)$ utilizadas son calculadas por el modelo RISM para una temperatura y densidad determinada.

La segunda de las dificultades que nos encontramos es el cálculo del valor de las funciones de distribución atómicas a la distancia de contacto, $g_{ij}^{ab}(d_{ij}^{ab})$. Dadas las fluctuaciones que presentan los valores de $g(r)$ obtenidos por la aproximación RISM, para aquellas distancias de separación atómicas $r < 1.05d$, y dado el comportamiento prácticamente lineal de dicha función en la zona de contacto, hemos decidido calcular $g(d)$ mediante una extrapolación lineal, a partir de los valores de la función definidos para $r=1.05d$ y $r=1.1d$,

$$g(d) = 2 g(1.05d) - g(1.1d) \quad (5.15)$$

El error de interpolación produce oscilaciones de un 5% en el término del desarrollo de la ecuación (2.30) que procede de la derivada $\left. \frac{\partial Q}{\partial \alpha_{ij}^{ab}} \right|$.

$$8\pi p g_{ij}^{*p}(d_{ij}^{*p}) d_{ij}^{*p} x_2 (1-x_2) (\delta_{ij}^{*p} - d_{ij}^{*p}) \quad (5.16)$$

Sin embargo, a pesar de que su valor no contribuye en más de un 1% a la energía Helmholtz total del sistema, tiene una importancia fundamental al definir las propiedades de exceso de la mezcla.

Finalmente, la diferenciación de (5.11), necesaria para calcular los factores de compresibilidad de la mezcla, constituye la tercera dificultad numérica que se debe de salvar. Las derivadas son calculadas por el método de Lagrange de tres puntos⁸, y el intervalo de densidad seleccionado es de 0.01 gr./cc. La desviación de los resultados respecto al mismo algoritmo que hace uso de cinco puntos es inferior a 0.0001.

Por otro lado, fijémonos como las expresiones de las propiedades termodinámicas dadas por la teoría de perturbaciones dependen de la densidad, temperatura y composición. No obstante, nosotros estamos interesados únicamente en el comportamiento del sistema en el límite de $p \rightarrow 0$. Ello supone que todas las magnitudes a estudiar han de calcularse en este límite de bajas presiones. La primera magnitud a obtener, cuyo conocimiento es necesario para calcular cualquier otra propiedad, es el volumen (o la densidad) de la mezcla a una temperatura y composición dadas. Se determina resolviendo la ecuación

$$\frac{p}{p} = \frac{p_0}{p} + p \frac{\partial}{\partial p} \left[\frac{A - A_0}{NkT} \right] = 0$$

que no es más que la ecuación de estado del sistema a $p=0$. Mediante un proceso iterativo, y tomando las densidades experimentales

como solución inicial se calculan los volúmenes de exceso de la mezcla. Tengamos en cuenta, que un error del 0.01% en la determinación de la densidad supone errores próximos al 10% en el volumen de exceso.

Los cálculos se han efectuado en un ordenador IBM 360/65, mediante un programa en Fortran IV escrito y puesto a punto por nosotros; el tiempo de CPU necesario para obtener la energía Helmholtz del sistema a una densidad, composición y temperatura dada, es inferior a dos minutos.

5.3 ENERGÍA LIBRE DE GIBBS DE EXCESO, G^E . MÉTODO DE OBTENCIÓN

Ya hemos visto en la introducción del capítulo como a presión cero las propiedades de exceso: la energía libre de Helmholtz y la energía libre de Gibbs, coinciden. De esta manera, el cálculo de esta última es abordable de forma directa a partir de las expresiones dadas por la teoría de perturbaciones para la energía Helmholtz. A partir de la ecuación (2.30), la energía Helmholtz, expresada en magnitudes reducidas, $\frac{A}{NkT}$, se puede calcular por la suma

$$A = A^0 + A^1 \quad (5.17)$$

donde A^0 y A^1 denotan las contribuciones (también, dadas en magnitudes reducidas) del sistema de referencia y del término de perturbación de primer orden, respectivamente. Si se sustituye (5.17) en (5.1), la energía Helmholtz de la mezcla viene dada por

$$A^M = (A^0 - \sum x_s A_s^0) + (A^1 - \sum x_s A_s^1)$$

ó bien,

$$A^M = A^{o,M} - A^{i,M} \quad (5.18)$$

donde

$$A^{o,M} = A^o - \sum x_s A_s^o \quad (5.19)$$

$$A^{i,M} = A^i - \sum x_s A_s^i \quad (5.20)$$

Teniendo en cuenta, la definición de las propiedades termodinámicas de exceso por la ecuación (5.2), restemos a los dos miembros de (5.18) la energía libre de la mezcla de un sistema ideal, $A^{M,id}$

$$A^{M,id} = \sum x_s L x_s \quad (5.21)$$

obteniéndose

$$A^E = A^{o,E} + A^{i,M} \quad (5.22)$$

donde

$$A^{o,E} = A^{o,M} - A^{M,id} \quad (5.23)$$

En cuanto a la obtención de los sumandos que definen la ecuación (5.17), ya comentamos en el apartado anterior, al obtener los factores de compresibilidad de la mezcla, la forma de calcular la contribución de la perturbación a la energía Helmholtz del sistema, A ó A_i . Por otra parte, la ecuación (5.10) permite relacionar la energía libre del sistema de referencia, A^o ó A_i^o ,

con la ecuación de estado del sistema; la ecuación (5.10) puede ser formulada en términos del factor de compresibilidad como

$$\frac{\beta P_0}{P} = \rho \left. \frac{\partial A^\circ}{\partial \rho} \right|_{T, N, X} \quad (5.24)$$

Si se integra (5.24) respecto a la densidad, se obtiene para A° ,

$$A^\circ = \int \frac{1}{\rho} \frac{\beta P_0}{P} d\rho + A_0 \quad (5.25)$$

donde A_0 es la constante de integración, y por lo tanto, independiente de la densidad. Utilizaremos la ecuación de estado HCB (5.12), porque su formulación permite la resolución analítica de (5.25). De forma abreviada, dicha ecuación se puede formular como

$$\frac{\beta P_0}{P} = \frac{1}{(1-\sigma\rho)} + K_1 \frac{\rho}{(1-\sigma\rho)^2} + K_2 \frac{\rho^2}{(1-\sigma\rho)^3} + K_3 \frac{\rho^3}{(1-\sigma\rho)^3} \quad (5.26)$$

donde

$$K_1 = r\sigma \quad K_2 = q\sigma^2/3 \quad K_3 = -q\sigma^2\sigma/q \quad (5.27)$$

Sustituyendo (5.26) en (5.25) e integrando ⁴⁸ resulta

$$A^\circ = -\left\{\frac{(K_3 + \sigma^3)}{K_3}\right\} L(1-\sigma\rho) + L\rho + \left\{\frac{K_1\sigma^2 - K_2\sigma - 2K_3}{\sigma^3}\right\} X \\ \times \frac{1}{(1-\sigma\rho)} + \left\{\frac{K_2\sigma + K_3}{2\sigma^3}\right\} \frac{1}{(1-\sigma\rho)^2} + A_0 \quad (5.28)$$

La constante de integración A_0 se obtiene a partir del valor A° conocido para una densidad determinada. A bajas densidades, ó cuando ésta tiende a cero, sabemos que

$$\lim_{p \rightarrow 0} A^\circ = A_p$$

Es decir, la energía libre del sistema de referencia corresponde a la de un gas perfecto. A_p se obtiene a partir de la función de partición del sistema, Z_p ,

$$A_p = -N^{-1} L Z_p \quad (5.29)$$

La función de partición de un gas multicomponente, en ausencia de interacciones moleculares, viene dada por

$$Z_p = \prod_s \frac{V^{N_s}}{N_s! \Lambda_s^{3N_s}} \quad (5.30)$$

donde Λ_s denota la contribución de los grados de libertad traslacionales y rotacionales a la función de partición, V es el volumen del sistema y N_s , el número de moléculas que pertenecen a la especie s . Aplicando la aproximación de Stirling y simplificando (5.30), obtenemos para A_p

$$A_p = L p - 1 + \sum_s x_s (L x_s \Lambda_s^3) \quad (5.31)$$

Sustituyendo (5.31) en (5.28), queda determinada la constante de integración A_0 ,

$$A_0 = \sum_s x_s (L(x_s \Lambda_s^3)) - 1 - \left\{ \frac{2K_1 \sigma^2 - K_2 \sigma - 3K_3}{2 \sigma^3} \right\} \quad (5.32)$$

De esta manera, tras sustituir (5.32) en (5.28) y reordenando convenientemente la expresión resultante, obtenemos, finalmente, la energía Helmholtz de un fluido de dumbbells multicomponente dada

por la ecuación de estado HCB

$$A^{\circ} = \sum x_s L x_s \Lambda_s^3 - 1 + L\rho - \left\{ \frac{K_2 + \sigma^3}{\sigma^3} \right\} L(1 - \sigma\rho) + \quad (5.33)$$

$$+ \left\{ \frac{2K_1\sigma^2 - K_2\sigma - 3K_3}{2\sigma^3} \right\} \frac{\sigma\rho}{(1 - \sigma\rho)} + \left\{ \frac{K_2\sigma + K_3}{2\sigma^3} \right\} \frac{\sigma\rho}{(1 - \sigma\rho)^2}$$

La ecuación (5.33) es aplicable a nuestro sistema de referencia considerando a la especie molecular esférica como una dumbbell, con átomos del mismo diámetro y con $L^*=0$.

5.4 ENTALPIA DE EXCESO, H^E . METODO DE OBTENCION

Por ser una propiedad experimental que se mide con técnicas diferentes a las otras funciones de exceso, la H^E tiene gran importancia desde el punto de vista teórico. Por desgracia, los resultados experimentales no son muy exactos, y las dificultades numéricas de cálculo desde las teorías de perturbación son considerables. Tradicionalmente, las dos vías de obtención parten de las ecuaciones (5.5) y (5.8), ó bien de las (5.6) y (5.7). Los dos tipos de relaciones han sido utilizadas por nosotros, resultando la segunda más precisa, y exige menor costo de tiempo de computación. La variación de G^E y A^E es lineal respecto a la temperatura, en pequeños intervalos de ésta, aunque a veces el grado de conocimiento de las fuerzas de interacción mixtas impide obtener correctamente A^E en función de la temperatura. Calcularemos H^E a partir de (5.6) empleando el método de diferenciación numérica de Lagrange⁴⁸ de tres puntos.

5.5 PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE LA MEZCLA N_2/Ar

A continuación, se calculan las constantes críticas de la mezcla, a composición equimolar, y las propiedades de exceso a presión cero. Se estudia, también, la dependencia de V^E y G^E con la temperatura y composición, comparando los resultados con los valores experimentales. Por último, los resultados obtenidos para la mezcla equimolar, a la temperatura de 83.8 K, se comparan con los experimentales, y con los dados por las teorías mas representativas.

5.5.1 CONSTANTES CRITICAS DE LA MEZCLA

Las magnitudes críticas de la mezcla equimolar se calculan a partir de las isothermas que definen las región crítica. Los resultados obtenidos para la mezcla y sus componentes están expuestos, junto a los experimentales, en función de la composición de argon, en la Tabla 5.2.

TABLA 5.2

CONSTANTES CRITICAS DE LA MEZCLA N_2/Ar

	$x_A=1.$		$x_A=0.$		$x_A=0.5$	
	EXPT ²	BH ¹²	EXPT ²	LA ²²	EXPT ⁵⁰	ESTE TRABAJO
T_C (K)	150.8	168.9	126.1	139.5	138.0	153.0
V_C (cm ³ mol ⁻¹)	74.6	75.5	90.1	96.6	-	89.0
P_C (bares)	48.9	71.1	33.9	48.4	-	58.9

Las constantes críticas del argon fueron calculadas

por Barker y Henderson en uno de sus trabajos iniciales¹², y los del nitrógeno han sido obtenidos recientemente por Lombardero y Abascal²² utilizando una teoría de perturbaciones que emplea el potencial molecular ISM. Recordemos, que nuestra teoría equivale a la desarrollada por éstos autores, cuando la fracción molar del componente esférico es cero.

La concordancia entre los resultados teóricos y experimentales es, razonablemente, satisfactoria. Al observar las magnitudes experimentales se comprueba que la temperatura crítica de la mezcla coincide, prácticamente, con el valor medio de las presentadas por los componentes puros. Esta relación, también, la verifican, de forma aproximada, los valores teóricos. La inexistencia de resultados de simulación impiden interpretar el mayor valor de las constantes teóricas.

5.5.2 DEPENDENCIA DE V^E Y G^E CON LA TEMPERATURA

Los resultados de la Tabla 5.3, representados en la Figura 5.1, ofrecen la dependencia de V^E de una mezcla equimolar respecto a la temperatura. En la figura, los puntos representan las V^E experimentales, medidas por diferentes autores^{51, 52}, y la línea continua los datos por nuestra teoría.

Los V^E calculados se aproximan de forma satisfactoria a los experimentales por debajo de la temperatura de 105 K. No obstante, al aumentar ésta, y al acercarnos a la temperatura crítica del nitrógeno, la teoría no justifica de forma cuantitativa la desviación del sistema de la idealidad.

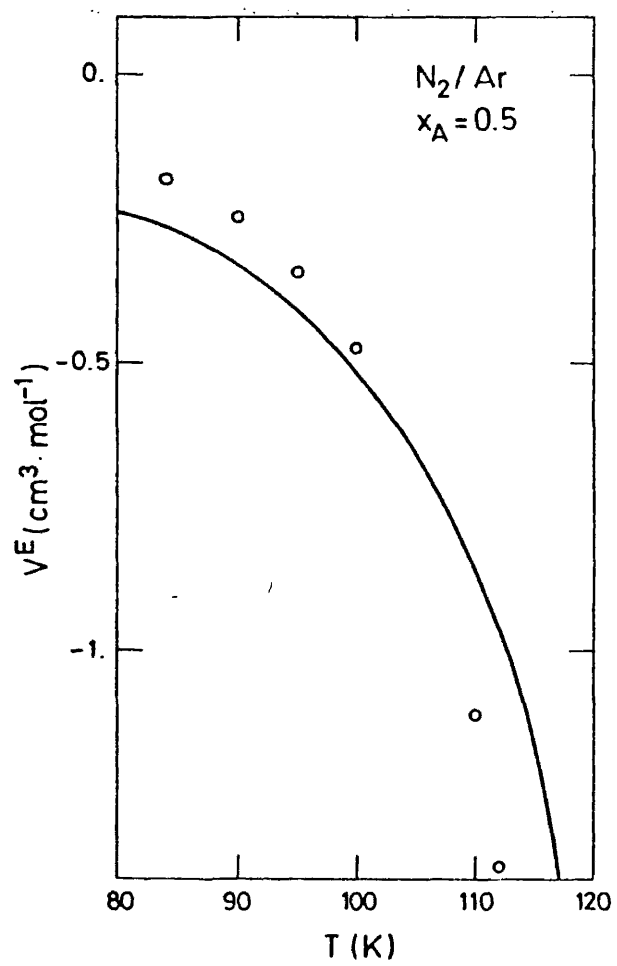


FIG. 5.1

TABLA 5.3

DEPENDENCIA DEL V^E Y G^E DE UNA MEZCLA EQUIMOLAR
DE N_2/Ar CON LA TEMPERATURA

T(K)	83.8	89.9	100.1	112.0
V_{exp}^E ($cm^3 mol^{-1}$) [†]	-0.18	-0.24	-0.47	-1.38
V_{calc}^E ($cm^3 mol^{-1}$)	-0.26	-0.33	-0.51	-0.99
G_{exp}^E ($J mol^{-1}$) ^{††}	34.35	33.18	-	35.60
G_{calc}^E ($J mol^{-1}$)	27.00	30.20	-	37.20

[†] Referencias (51) y (52). ^{††} Referencias (50), (51) y (53).

En la Tabla 5.3, también, se muestra la dependencia de G^E de la mezcla equimolar respecto a la temperatura. Los resultados teóricos se comparan con los experimentales^{50, 51, 53}. Como se ve, la concordancia entre la teoría y experiencia, es, aquí, de nuevo, aceptable. La G^E apenas varía con la temperatura. En las proximidades del punto triple del argon 83.8 K, los resultados teóricos presentan una pendiente con signo distinto a la que ofrecen los valores experimentales. La teoría predice un aumento de G^E con la temperatura, y en cambio, los valores experimentales disminuyen en el mismo intervalo de temperaturas. Esta diferencia tiene gran repercusión a la hora de evaluar H^E a partir de la relación (5.5); en ésta, H^E está definida como la derivada de G^E respecto a la temperatura. Los resultados obtenidos nos hacen pensar que el cálculo de H^E a partir de la ecuación (5.5) exige una gran exactitud en la teoría y una adecuada precisión en los cálculos numéricos a realizar.

5.5.3 DEPENDENCIA DE V^E Y G^E CON LA COMPOSICION

En la Tabla 5.4 y las Figuras 5.2 y 5.3 se muestra la dependencia de V^E y G^E respecto a la composición, en función de la fracción molar de argon, a la temperatura de 83.8 K. Los resultados calculados, se comparan con los obtenidos experimentalmente por Pool y col.⁵¹, ajustados a las ecuaciones

$$V^E (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}) = x_A (x_A - 1) (-0.7191 + 0.0025(2x_A - 1))$$

$$G^E (\text{J mol}^{-1}) = x_A (x_A - 1) (137.44 + 69. (2x_A - 1) - 1.38(2x_A - 1)^2)$$

También, en estas figuras las líneas continuas representan los valores teóricos y los puntos los experimentales ajustados.

Los V^E calculados son menores que los experimentales, presentando desviaciones próximas al 50%. Sin embargo, como muestra

TABLA 5.4

DEPENDENCIA DE V^E Y G^E DE LA MEZCLA N_2/Ar
CON LA COMPOSICION A 83.8 K

x_A	$V_{\text{exp}}^{E \ 51}$	V_{calc}^E	$G_{\text{exp}}^{E \ 51}$	G_{calc}^E
	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	J mol^{-1}	J mol^{-1}
0.2	-0.11	-0.17	21.0	16.0
0.3	-0.15	-0.22	28.2	21.6
0.5	-0.18	-0.26	34.3	27.1
0.7	-0.15	-0.22	29.4	23.1
0.8	-0.11	-0.17	22.5	17.5

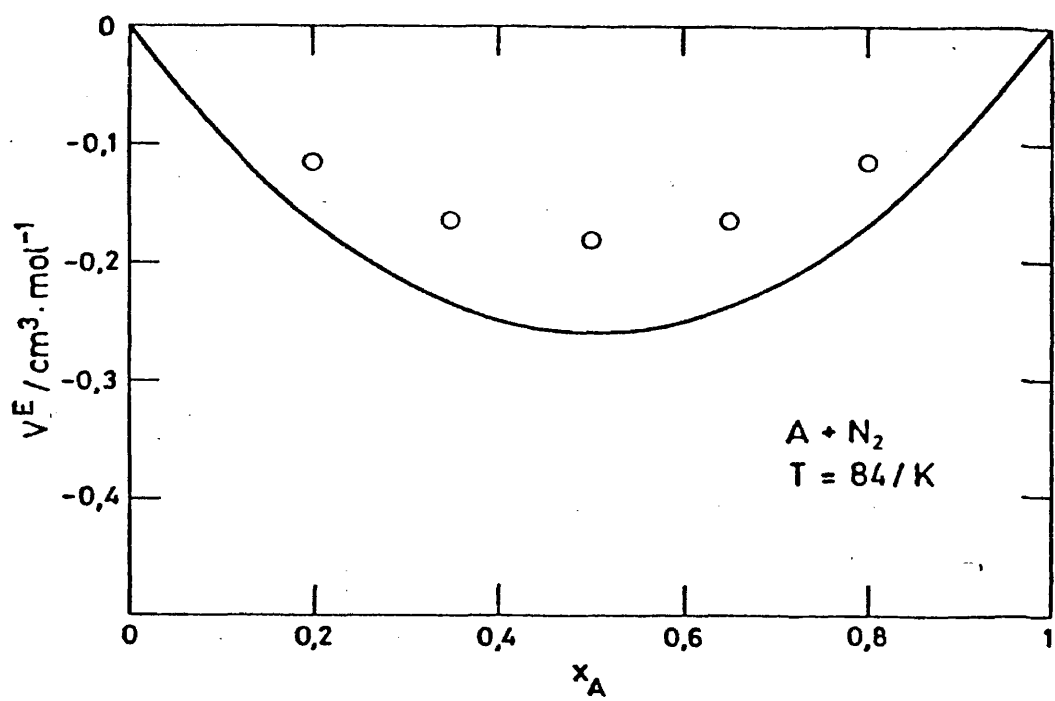


FIG. 5.2

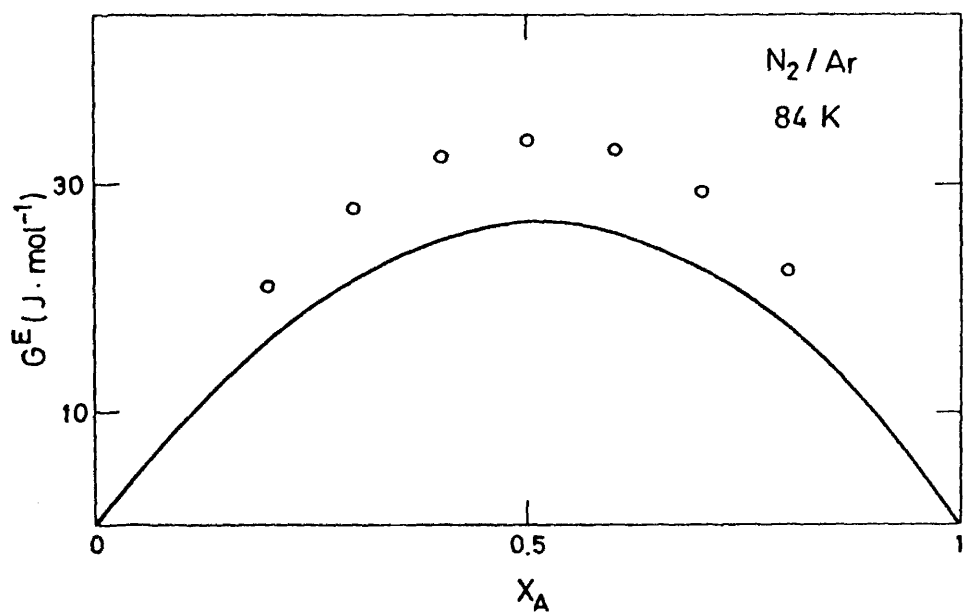


FIG. 5.3

la Figura 5.2, la teoría describe correctamente el comportamiento cualitativo de esta magnitud: su simetría con relación a la composición.

También, los valores de G^E teóricos son inferiores a los experimentales, aunque las desviaciones son menores a las presentadas por V^E , estando por debajo del 25%. Si nos fijamos en los valores de G^E experimentales que recoge la Tabla 5.4, observaremos que la simetría de V^E con la composición no se reproduce en esta propiedad. Para las mezclas con $x_A > 0.5$, G^E es ligeramente mayor a las de las mezclas de composición $(1-x_A)$. Esta peculiaridad es, también, reflejada en nuestros resultados, y además de una forma cuantitativa.

En resumen, se puede afirmar que la teoría describe correctamente el comportamiento cualitativo de V^E y G^E con la composición; siendo menos satisfactoria, no obstante, en lo cuantitativo.

5.5.4 PROPIEDADES DE EXCESO DE LA MEZCLA EQUIMOLAR

Las propiedades de exceso calculadas, V^E , G^E y H^E , de la mezcla equimolar a la temperatura de 83.8 K se comparan a las magnitudes experimentales, y a los dados por algunas de las teorías más significativas para flúidos multicomponentes: La teoría de Van der Waals-1 flúido (VdW) ⁵⁴, la teoría de perturbaciones de Leonard, Barker y Henderson (LBH) ¹³ y la teoría de Kohler y Perram (KP) ⁵⁵.

Desde el punto de vista teórico, la importancia de la teoría de VdW-1 fluido reside en que puede ofrecer resultados de forma rápida, y que éstos presentan una buena concordancia con los valores experimentales. No obstante, tiene una limitación importante, pues su campo de aplicación está reducido a los fluidos que obedecen la ley de los estados correspondientes. La teoría de perturbaciones de LBH constituye otro punto de referencia para enjuiciar nuestros resultados; es como la nuestra, una teoría de perturbaciones de primer orden, pero desarrollada únicamente para potenciales esféricos, y, por consiguiente, válida solo para sistemas de moléculas esféricas ó cuasiesféricas (gases nobles, N_2 , etc.). Finalmente, los únicos resultados encontrados por nosotros en la bibliografía, calculados a partir de una teoría de perturbaciones para fluidos moleculares, con interacciones átomo-átomo, son los dados por la teoría de KP. En ésta, el sistema de referencia viene determinado promediando los parámetros de interacción para moléculas respecto a las orientaciones relativas de ambas moléculas; mediante esta elección, la teoría refleja en el sistema de referencia las peculiaridades del potencial anisotrópico real de forma diferente a como lo hace la nuestra.

Los resultados obtenidos considerando que las interacciones entre átomos mixtos están definidas por las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot, se presentan en la Tabla 5.5. El V^E calculado por nosotros es el que más se acerca al valor experimental, mientras que el dado por la teoría de KP es el de mayor desviación. El G^E calculado es del mismo orden de magnitud que los obtenidos por las teorías que utilizan potenciales centrales. La G^E calculada por KP, también, se desvía de forma considerable del valor experimental; no llegando, incluso, ni a predecir el signo

de las medidas experimentales.

TABLA 5.5

PROPIEDADES DE EXCESO A PRESION CERO DE

LA MEZCLA EQUIMOLAR N_2/Ar A 83.8K Y $\xi_{12}=1$

	Expt. ⁵¹	VdW ⁵⁴	LBH ¹³	KP ⁵⁵	ESTE TRABAJO
$V^E(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	-0.18	-0.32	-0.33	-0.80	-0.26
$G^E(\text{J mol}^{-1})$	34.	40.	32.	-10.3	27.
$H^E(\text{J mol}^{-1})$	51.	43.	27.	-	-4.

Peores resultados se obtienen al calcular H^E con las teorías moleculares. Como se muestra en la Tabla 5.5, el valor experimental de H^E es 51 J.mol^{-1} y el valor dado por nosotros es -4 J mol^{-1} (Kohler y Perram no han calculado esta propiedad). El signo negativo de la H^E calculada se debe al método de obtención de dicha propiedad a partir de la ecuación (5.5). Ya se ha comentado, anteriormente, como la teoría no llega a predecir la variación de G^E con la temperatura en la zona de temperaturas próximas a 83.8 K. El diferente signo de la derivada de la función teórica $G^E=G^E(T)$ en este intervalo de temperaturas respecto al experimental implica que el valor de H^E calculado y medido no tengan el mismo signo.

Obtenidos estos resultados, podemos pensar en aplicar a las mezclas de líquidos poliatómicos la regla de combinación de Berthelot corregida para definir las interacciones mixtas átomo-átomo. Dadas las características del potencial molecular utilizado

en nuestra teoría, ecuación (1.3), el parámetro de corrección $\zeta_{ij}^{\alpha\beta}$ es equivalente al que definiría el potencial molecular mixto. De esta manera, el parámetro ajustado por nuestra teoría podrá ser comparado con los obtenidos a partir de las teorías de líquidos simples. La corrección a la regla de Lorentz no se tiene en cuenta dada su escasa influencia sobre las propiedades termodinámicas del sistema.

En la Tabla 5.6 se presentan los valores de las propiedades de exceso obtenidas tras ajustar $\zeta_{ij}^{\alpha\beta}$ al valor experimental de G^E . Los resultados se comparan a los experimentales, y a los dados por las teorías de VdW-1 fluido y de LBH.

TABLA 5.6

PROPIEDADES DE EXCESO A PRESION CERO DE
LA MEZCLA EQUIMOLAR N_2/Ar A 83.8K Y $\xi_{12} \neq 1$

	Expt.	VdW	LBH	ESTE TRABAJO
ξ_{12}	-	1.002	0.999	0.997
$V^E (cm^3 \text{ mol}^{-1})$	-0.18	-0.34	-0.33	-0.24
$G^E (J \text{ mol}^{-1})$	34.	34.	34.	34.
$H^E (J \text{ mol}^{-1})$	51.	33.	30.	8.

El valor de $\zeta_{ij}^{\alpha\beta}$ obtenido, $\zeta_{ij}^{\alpha\beta}=0.997$, es muy similar al encontrado por las teorías de los líquidos simples. La aproximación de los resultados teóricos a los experimentales está, fundamentalmente, determinada por el grado de conocimiento de las interacciones mixtas, pudiendose comprobar a partir de los resultados presen

tados en las tablas anteriores, cómo pequeñas correcciones a la regla de Berthelot ocasiona grandes variaciones en el valor de las magnitudes de exceso calculadas. La introducción del parámetro $\zeta_{ij}^{\alpha\beta}$ disminuye el valor de V^E , acercandose de esta manera al valor experimental. Además, H^E se hace positiva, aunque presenta, todavía, una desviación considerable respecto al valor medido experimentalmente.

5.6 PROPIEDADES DE EXCESO DE LA MEZCLA EQUIMOLAR O_2/Ar

Se han calculado las propiedades de exceso de la mezcla equimolar a la temperatura de 84 K. Los resultados se presentan en las Tablas 5.7 y 5.8, según que se hayan calculado considerando las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot o las de Lorentz-Berthelot corregida, respectivamente. Como podemos ver, si las interacciones mixtas se definen a partir de la regla de combinación de Lorentz-Berthelot, ninguna de las teorías actuales permite predecir los valores de las propiedades experimentales^{51, 56}.

TABLA 5.7

PROPIEDADES DE EXCESO A PRESION CERO DE
LA MEZCLA EQUIMOLAR O_2/Ar A 84K Y $\xi_{12}=1$

	Expt. ^{51, 56}	VdW ⁵⁴	LBH ¹³	ESTE TRABAJO
V^E (cm ³ mol ⁻¹)	0.14	-0.00	-0.00	-0.15
G^E (J mol ⁻¹)	37.	0.5	0.4	-13.4
H^E (J mol ⁻¹)	60.	0.5	0.5	-

TABLA 5.8

PROPIEDADES DE EXCESO A PRESION CERO DE
LA MEZCLA EQUIMOLAR O₂/Ar A 84K Y $\xi_{12} \neq 1$

	Expt.	VdW	LBH	ESTE TRABAJO
ξ_{12}	-	0.989	0.987	0.982
V^E (cm ³ mol ⁻¹)	0.14	-0.05	0.07	-0.05
G^E (J mol ⁻¹)	37.	37.	37.	37.
H^E (J mol ⁻¹)	60.	52.	51.	14.

El factor de corrección de la regla de Berthelot ajustada a partir de G^E es $\xi_{1j}^{\alpha\beta}=0.9827$, próximo también a los dados por otras teorías, y como en el caso de la mezcla N₂/Ar ligeramente menor. El valor de las propiedades de exceso mejoran sensiblemente aunque el volumen de exceso calculado sigue dando signo opuesto al experimental.

Ya que los parámetros que definen el potencial de interacción de ambos componentes permiten obtener algunas de las propiedades mas importantes de los componentes puros, debemos pensar que las fuerzas magnéticas presentes en las interacciones de las moléculas de oxígeno no influyen de la misma manera al definir las interacciones mixtas; resultando inadecuadas, por lo tanto, las reglas de combinación aplicadas.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

Se ha elaborado una teoría de perturbaciones para mezclas de flúidos moleculares con fuerzas intermoleculares no centrales. Como potencial intermolecular para estas fuerzas se usa un potencial ISM (Interaction Site Model). Uno de los resultados de la teoría es una ecuación, en primer orden de perturbaciones, para la energía libre de Helmholtz de la mezcla. La ecuación es general e incluye como casos particulares, por una parte, las teorías de Barker y Henderson y de Leonard, Barker y Henderson para líquidos atómicos y sus mezclas; por otra la teoría de perturbaciones tipo Barker y Henderson de líquidos moleculares.

El sistema de referencia es un fluido multicomponente de partículas poliatómicas, con un número de especies igual a las del sistema a estudiar. Las partículas, rígidas, están formadas por esferas duras fusionadas, y sus geometrías están determinadas por las geometrías moleculares de las sustancias en la mezcla en consideración. Para estos sistemas poliatómicos no se dispone actualmente de una teoría; por ello, como parte importante del trabajo, se ha desarrollado una teoría completa para este tipo de sistemas, el resultado último de la cual es una ecuación RISM (Reference Interaction Site Model), generalizada, para las funciones de correlación atómicas.

Se ha estudiado, por último, en una mezcla binaria monoatómica/diatómica, la consistencia de la teoría y su capacidad de predicción. Para ello se ha resuelto, numericamente, la ecuación RISM y estudiado las características estructurales de la mezcla en función de su composición y de la geometría molecular.

lar de sus componentes. Se han calculado las propiedades de exceso (V^E , G^E y H^E) , de las mezclas Ar/N_2 y Ar/O_2 en función de la temperatura y de la composición, analizando los resultados en relación con los de otras teorías y datos experimentales.

Como resultado de este estudio puede concluirse que:

1. La teoría RISM, desarrollada en esta Memoria, parece cualitativamente válida para describir la estructura de mezclas líquidas con correlaciones de posición y de orientación. La falta de datos experimentales y de simulación para estos sistemas no permite, sin embargo, sacar conclusiones definitivas.
2. La teoría de perturbaciones que se propone, predice las propiedades de exceso con una precisión comparable a la de las teorías de mezclas de moléculas esféricas. Los resultados son, por otra parte, netamente mejores que los de la teoría de Kohler y Perram recientemente propuesta para mezclas de moléculas no esféricas.
3. La teoría RISM es una aproximación satisfactoria para calcular las funciones de distribución atómicas del sistema de referencia. Tiene, sin embargo, el inconveniente de ser un procedimiento lento para calcular las propiedades termodinámicas de la mezcla.
4. Se confirma de nuevo el hecho bien establecido en teorías anteriores, de que las propiedades de exceso son especialmente sensibles a imprecisiones en los parámetros de los potenciales asociados a las interacciones mixtas. Esto es importante sobre todo porque la validez de las reglas de combinación es más cuestionable con potenciales ISM que con potenciales intermoleculares esféricos.

BIBLIOGRAFIA

1. I.R. McDonald, *Specialist Periodical Reports Statistical Mechanics*, cap.3, ed. K. Singer, Chemical Society, London (1973);
P.J. Leonard, D. Henderson y J. A. Barker, *Physical Chemistry-
An Advance Treatise: Liquid State*, vol. 8, cap.7, ed. H. Eyring,
Academic Press, New York (1971).
2. A. Munster, *Statistical Thermodynamics*, cap.16 y 17, Academic
Press, New York (1974); J. S. Rowlinson, *Liquids and Liquids
Mixtures*, 2ª edición, Butterworths, London (1969); I. Prigogine,
The Molecular Theory of Solutions, North-Holland Publishing
Co., Amsterdam (1957).
3. T. W. Leland, J.S. Rowlinson, G. A. Sather y I. A. Watson,
Trans. Faraday Soc., 65, 2034, (1969).
4. D. J. Van der Waals, *Z. Phys. Chem.*, 5, 133, (1889).
5. E. A. Guggenheim, *Proc. Roy. Soc. London*, A135, 181, (1932);
E. A. Guggenheim, *Mixtures*, Oxford (1952).
6. T.L. Hill, *Statistical Mechanics*, McGraw Hill, New York (1956);
W.G. McMillan y J.E. Mayer, *J. Chem. Phys.*, 13, 276, (1945).

7. R. O. Watts, *Specialist Periodical Reports Statistical Mechanics*, cap. 1, ed. K. Singer, Chemical Society, London (1973).
8. L.S. Ornstein y F. Zernike, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, 17, 793, (1974).
9. I. R. McDonald y K. Singer, *Quart. Rev.*, 24, 38, (1970).
10. D. Chandler, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 29, 441, (1978); J. D. Weeks, D. Chandler y H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.*, 54, 5237, (1971).
11. W. R. Smith, *Specialist Periodical Reports Statistical Mechanics*, cap. 2, ed. K. Singer, Chemical Society, London (1973); J. A. Barker y D. Henderson, *Rev. Mod. Phys.*, 48, 587, (1976).
12. J. A. Barker y D. Henderson, *J. Chem. Phys.*, 47, 4714, (1967); J. A. Barker y D. Henderson, *Physical Chemistry-An Advance Treatise: Liquid State*, vol. 8A, cap. 6, ed. H. Eyring, Academic Press, New York (1971).
13. P. J. Leonard, D. Henderson y J. A. Barker, *Trans. Faraday Soc.* 66, 2439, (1970).
14. E. W. Grundke, D. Henderson, J. A. Barker y P. J. Leonard, *Mol. Phys.*, 25, 883, (1973); R.M. Gibbons, *Trns. Faraday Soc.* 70, 353, (1974); R. M. Gibbons, *ibid.*, 71, 1929, (1975).
15. P. A. Egelstaff, C.G. Gray y K.E. Gubbins, *MTP International Review of Science-Physical Chemistry, Series 2*, Butterworths,

- (1974); C. G. Gray, *Specialist Periodical Reports Statistical Mechanics*, vol. 2, ed. K. Singer, Chemical Society, London (1975).
16. Y. D. Chen y W. A. Steele, *J. Chem. Phys.*, 54, 703, (1971).
17. D. Chandler y H.C. Andersen, *J. Chem. Phys.*, 57, 1930, (1972);
H. C. Andersen y D. Chandler, *J. Chem. Phys.*, 57, 1918, (1972).
18. L. J. Lowden y D. Chandler, *J. Chem. Phys.*, 59, 6587, (1973);
ibid., 61, 5228, (1974).
19. G. A. Pople, *Proc. Roy. Soc.*, A221, 498, (1954).
20. T. Boublik, *Mol. Phys.*, 27, 1415, (1974); T. Boublik, *Czechoslov. Chem. Commun.*, 39, 2333, (1974); *ibid.*, 41, 1265, (1976);
T. Kihara, *Adv. Chem. Phys.*, 5, 34, (1963).
21. J. R. Sweet y W. A. Steele, *J. Chem. Phys.*, 47, 3022, (1967);
J. Dows, K. E. Gubbins, S. Murad y C. G. Gray, *Mol. Phys.*, 37, -
129, (1979).
22. M. Lombardero y J. L. F. Abascal, *I Conferencia Internacional de la Termodinámica de disoluciones de no-electrolitos*, Santiago de Compostela, (1979).
23. C. H. Twu, K. E. Gubbins y C. G. Gray, *Mol. Phys.*, 29, 713, (1975); C. H. Twu, K. E. Gubbins y C. G. Gray, *J. Chem. Phys.*, 64, 5186, (1976); J. Dows, K. E. Gubbins, S. Murad y C. G. Gray, *Mol. Phys.*, 37, 129, (1979); A. D. Buckingham, *Adv. Chem. Phys.*, 12, 107, (1967).

24. L. Blum y A. H. Narten, *Adv. Chem. Phys.*, 34, 203, (1976).
25. S. A. Adelman, *J. Chem. Phys.*, 64, 724, (1976); H. Workman y M. Fixman, *J. Chem. Phys.*, 58, 5024, (1973).
26. J. Percus y J. G. Yevick, *Phys. Rev.*, 110, 1, (1958).
27. P.F. Morrison, *Ph. D. Thesis*, California Institute of Technology, (1972).
A. Ben-Naim, *J. Chem. Phys.*, 52, 5531, (1970).
28. R. W. Zwanzig, *J. Chem. Phys.*, 22, 1207, (1974).
29. J. L. Lebowitz y D. Zomick, *J. Chem. Phys.*, 54, 3335, (1971).
30. B. M. Landanyie y D. Chandler, *J. Chem. Phys.*, 62, 4308, (1975).
31. D. Chandler, *J. Chem. Phys.*, 59, 2742, (1973); D. Chandler, *Mol. Phys.*, 31, 1213, (1976).
32. R. Topol y P. Claverie, *Mol. Phys.*, 35, 1753, (1978); G. P. Morris, J. W. Perram y E. R. Smith, *Mol. Phys.*, 38, 465, (1979).
33. B. C. Freasier, D. Jolly y R. J. Bearman, *Mol. Phys.*, 32, 1463, (1976).
34. C. S. Hsu, L.J. Lowden y D. Chandler, *Chem. Phys.*, 14, 213, (1976).

35. D. Chandler, C. S. Hsu. y W. B. Street, *J. Chem. Phys.*, 66, 5231, (1977).
36. C. S. Hsu, L. R. Pratt y D. Chandler, *J. Chem. Phys.*, 68, 4213, (1978).
37. W. B. Street y D. J. Tildesley, *J. Chem. Phys.*, 68, 1275, (1978).
38. I. Aviram, D. J. Tildesley y W. B. Street, *Mol. Phys.*, 34, 881, (1977); I. Aviram y D. J. Tildesley, *Mol. Phys.*, 35, 365, (1978).
39. T. Morita y K. Hiroike, *Progr. Theor. Phys.*, 25, 537, (1961); G. Stell, *The Equilibrium Theory of Classical Fluids*, ed. H.L. Frisch y J. L. Lebowitz, New York (1964).
40. B. C. Freasier y R. J. Bearman, *Chem. Phys. Lett.*, 46, 75, (1977); B. C. Freasier, *Chem. Phys. Lett.*, 35, 280, (1975).
41. J. P. Hansen y J. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, London (1976).
42. T. Boublik, *J. Chem. Phys.*, 63, 4085, (1975); T. Boublik y I. Nezbeda, *Chem. Phys. Lett.*, 46, 315, (1977).
43. C. Hoheisel y H. Deiters, *Mol. Phys.*, 37, 95, (1979); C. Hoheisel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 80, 895, (1976).
44. J. H. Clarke, *Mol. Phys.*, 29, 581, (1975); E. Lorch, *J. Phys.*,

C2, 229, (1969).

45. L.N. Filon, *Proc. Roy. Soc. Edin.*, 49, 38, (1929).
46. L. Lee y D. Levesque, *Mol. Phys.*, 26, 1351, (1973).
47. P. S. Y. Cheung y J. G. Powles, *Mol. Phys.*, 30, 921, (1975);
A. Michels, H. Wijker y H. Wijker, *Physica*, 15, 627, (1949);
J. G. Powles y K. E. Gubbins, *Chem. Phys. Lett.*, 38, 405,
(1976).
48. F. B. Hildebrand, *Introduction to Numerical Analysis*, Mc Graw-Hill, New York (1956); *Standard Mathematical Tables 22nd Edition*, CRC Press Inc., (1973).
49. J. Gil, *Mem. Licenciatura, Fac. Ciencias Quimicas, Universidad Complutense*, (1979).
50. P. L. Thorpe, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 2273, (1968); D. R. Massengil, *M. Sc. Thesis*, University of Wyoming, (1972).
51. R. A. H. Pool, G. Saville, T. M. Herrington, B. D. C. Shields y L. A. K. Staveley, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1692, (1962).
52. D. R. Massengil y R. C. Miller, *J. Chem. Thermodynamics*, 5, 203, (1973).
53. R. C. Miller, A. J. Kindnay y M. J. Hiza, *A.I.Chem.E.J.*, 19, 145, (1973).
54. T. W. Leland, P. S. Chappelar y B. W. Gamson, *A.I.Chem.E.J.*,

- 8, 482, (1962).; T. W. Leland, J. S. Rowlinson y G. A. Sather
, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1447, (1968).
55. F. Kohler y J. W. Perram, *4th. Intern. Conference on Chemical
Thermodynamics*, Montpellier (1973); F. Kohler, *Ber. Bunsenges.
Physik. Chem.*, 81, 1043, (1977).
56. C. M. Knobler, R. J. J. van Heijningen y J. J. M. Beenakker,
Physica, 27, 296, (1961); L. W. Jones y J. S. Rowlinson, *Trans.
Faraday Soc.*, 59, 1702, (1963).

APENDICE A

FACTORES DE ESTRUCTURA EN MOLECULAS RIGIDAS

Las funciones de correlación par intramolecular son usualmente definidas a partir de sus transformadas de Fourier, los factores de estructura intramoleculares

$$\omega_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \delta_{ij} \int \{ \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{l}_i^{\alpha} - \mathbf{l}_j^{\beta})) \} d\Omega \quad (\text{A.1})$$

donde δ_{ij} es la delta de Kronecker, cuyos valores son 1 ó 0, para $i=j$ ó $i \neq j$, respectivamente; \mathbf{l}_i^{α} es el vector posición del centro α respecto al centro de masas molecular y Ω es el conjunto de ángulos de Euler que definen las orientaciones moleculares en el espacio.

A continuación, calcularemos el factor de estructura de los centros de una molécula rígida. Para ello, según queda ilustrado en la figura A.1, situamos el eje molecular que enlaza a los centros α y β , de los que se van a obtener su factor de estructura, sobre el eje Z' , formando un ángulo θ con el eje de coordenadas Z .

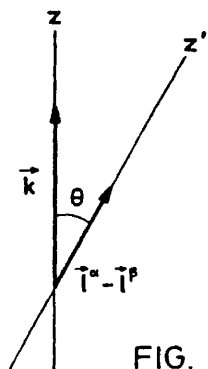


FIG. A.1

Como el vector de ondas \mathbf{k} se encuentra si

tuado sobre éste último, el producto escalar $\vec{k} \cdot (\vec{l}_i^\alpha - \vec{l}_j^\beta) =$
 $= k |\vec{l}_i^\alpha - \vec{l}_j^\beta| \cdot \cos \theta$ y la ecuación (A.1) viene expresada por

$$\hat{\omega}_{ij}^{\alpha\beta}(k) = (2\pi)^{-1} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\psi \int_0^\pi \exp\{ik |\vec{l}_i^\alpha - \vec{l}_j^\beta| \cos \theta\} \sin \theta d\theta \quad (A.2)$$

realizando el cambio de variable

$$\varphi = k |\vec{l}_i^\alpha - \vec{l}_j^\beta| \cos \theta$$

y tomando los límites de integración

$$\begin{aligned} \theta = 0 & \quad \varphi(0) = k |\vec{l}_i^\alpha - \vec{l}_j^\beta| \\ \theta = \pi & \quad \varphi(\pi) = -k |\vec{l}_i^\alpha - \vec{l}_j^\beta| = -\varphi(0) \end{aligned}$$

se obtiene

$$\hat{\omega}_{ij}^{\alpha\beta}(k) = (2k |\vec{l}_i^\alpha - \vec{l}_j^\beta|)^{-1} \int_{-\varphi(0)}^{\varphi(0)} \cos \varphi d\varphi \quad (A.3)$$

ya que se anula la parte imaginaria. Resolviendo la integral, obtenemos finalmente

$$\hat{\omega}_{ij}^{\alpha\beta}(k) = \frac{\sin\{k |\vec{l}_i^\alpha - \vec{l}_j^\beta|\}}{k |\vec{l}_i^\alpha - \vec{l}_j^\beta|} \quad (A.4)$$

APENDICE B

TRANSFORMADAS DE FOURIER DE LAS FUNCIONES DE CORRELACION

CENTRO-CENTRO $c(r)$ EN LA APROXIMACION POLINOMICA

La función de correlación centro-centro $c(r)$ viene dada de forma aproximada por el polinomio de tercer grado

$$c(r) = \sum_i^4 a_i \left(\frac{r}{d} - 1 \right)^{i-1} \quad (B.1)$$

donde r es la distancia de separación entre centros y d es la minima distancia de aproximación. La transformada de Fourier de la función de correlación centro-centro viene dada por

$$\hat{c}(k) = \int \exp\{-i\vec{k}\vec{r}\} c(r) d\vec{r} \quad (B.2)$$

Utilizando la aproximación polinómica a $c(r)$, resulta

$$\hat{c}(k) = \sum_{i=1}^4 a_i \int \exp\{-i\vec{k}\vec{r}\} \left(\frac{r}{d} - 1 \right)^{i-1} d\vec{r} \quad (B.3)$$

Se puede integrar sobre $d\vec{r}$, obteniendo

$$\int \exp(-i\vec{k}\vec{r}) \left(\frac{r}{d} - 1 \right)^{i-1} d\vec{r} = 2\pi \int \sin\theta d\theta x$$

$$\times \int_0^{\infty} \exp\{ikr \cos \theta\} (r/d)^{i-1} r^2 dr$$

ya que

$$\begin{aligned} \int_0^{\pi} \sin \theta \exp\{-ikr \cos \theta\} d\theta &= (ikr)^{-1} [\exp(-ikr \cos \theta)]_0^{\pi} \\ &= \frac{2}{kr} \sin kr \end{aligned}$$

y efectuando el cambio de variable $r=xd$, obtenemos

$$\int \exp(i\vec{k}\vec{r}) (r/d)^{i-1} d\vec{r} = 4\pi k^{-1} d^2 \int_0^1 x (x-1)^{i-1} \sin(kdx) dx$$

Sustituyendo los anteriores resultados en la ecuación (B.3) y operando de forma conveniente, se puede expresar las transformadas de Fourier de las funciones de correlación mediante el polinomio

$$\hat{C}(k) = 4\pi k^{-1} \sum_{i=1}^4 a_i L_i(k) \quad (B.4)$$

donde $L_1(k)$ denota la integral

$$L_i(k) = d^2 \int_0^1 x (x-1)^{i-1} \sin(kdx) dx \quad (B.5)$$

APENDICE CCALCULO DE LAS INTEGRALES L_k^1

El cálculo de transformadas de Fourier de las funciones de correlación centro-centro en su expresión polinómica exige resolver las integrales $L_k^1(k)$

$$L_k^1 = d_1^2 \int_0^1 x(x-1)^{k-1} \sin(dxk) dx \quad (C.1)$$

Para ello, expresemos la integral de una forma general

$$I_p = \int_0^1 x(x-1)^p \sin(ax) dx \quad (C.2)$$

El desarrollo mediante la formula de Newton^{4 8} del binomio $(x-1)^p$ y su sustitución en (C.2) permiten obtener una nueva formulación para I_p

$$I_p = \sum_{s=0}^p \left[\frac{(-1)^{p+s} p!}{s! (p-s)!} \right] \int_0^1 x^{s+1} \sin(ax) dx \quad (C.3)$$

cuya integral presenta solución analítica^{4 8}

$$\int_0^1 x^{s+1} \sin(ax) dx = \cos(ax) \sum_{r=0}^{\lfloor \frac{s+1}{2} \rfloor} (-1)^{r+1} \frac{(s+1)!}{(s-2+r+1)!} x \quad (C.4)$$

$$x \frac{x^{s-2r+1}}{a^{2r+1}} + \operatorname{sen}(ax) \sum_{r=0}^{\lfloor \frac{s}{2} \rfloor} \frac{(-1)^r (s+1)!}{(s-2r)!} \frac{x^{(s-2r)}}{a^{2r+1}}$$

donde la notación $\lfloor a \rfloor$, indica la parte entera de a . Sustituyendo (C.4) en (C.3) y operando de forma conveniente, obtenemos, en definitiva

$$L_K^1 = d_1^2 \sum_{s=0}^{K-1} P \left[\sum_{r=0}^{\lfloor \frac{s}{2} \rfloor} \frac{(-1)^{r+s+r}}{(s-2r+1)!} (d_1 k)^{-2r} \right] x$$

(C.5)

$$x \left(\frac{\cos d_1 k}{d_1 k} - \frac{(s-2r+1) \operatorname{sen} d_1 k}{(d_1 k)^2} \right) + G_s(k)$$

$$G_s(k) \begin{cases} = [(-1)^{(2K+3s-1)/2} (d_1 k)^{-(s+2)}] \cdot [1 - \cos d_1 k] & s \text{ impar} \\ = 0 & s \text{ par} \end{cases}$$

$$P \begin{cases} = 1 & s=0 \\ = (s+1) \prod_{j=1}^s (K-j) & s>0 \end{cases}$$

APENDICE DCALCULO DE LAS INTEGRALES H_k^1

Las derivadas de la funcional I respecto a los coeficientes a_k^1 que definen las funciones polinómicas centro-centro c_1 dependen del valor que toman las integrales H_k^1 definidas mediante

$$H_k^1 = \int_0^{d_1} (1 + c_1(r)) \frac{\partial c_1(r)}{\partial a_k^1} r^2 dr \quad (D.1)$$

Sustituyendo en (D.1) las expresiones polinómicas de $c_1(r)$ y $\frac{\partial c_1(r)}{\partial a_k^1}$

$$c_1(r) = \sum_{i=1}^4 a_i^1 \left(r/d_1 - 1 \right)^{i-1} \quad (D.2)$$

$$\frac{\partial c_1(r)}{\partial a_k^1} = \left(r/d_1 - 1 \right)^{k-1} \quad (D.3)$$

y efectuando el cambio de variables $r = d_1 x$, resulta

$$H_k^1 = d_1^3 \int_0^1 x^2 (x-1)^{k-1} dx + d_1^3 \sum_{i=1}^4 a_i^1 \int_0^1 x^2 (x-1)^{i+k-2} dx \quad (D.4)$$

Ahora bien, existen soluciones analíticas para las integrales que aparecen en esta expresión^{4, 8}

$$\int_0^1 x^2 (x-1)^{j-1} dx = -2 \frac{(-1)^j}{j(j+1)(j+2)} \quad (D.5)$$

$$\int_0^1 x^2 (x-1)^{i+j-2} dx = 2 \frac{(-1)^{i+j}}{(i+j-1)(i+j)(i+j+1)}$$

Si estos resultados se sustituyen en (D.4) las integrales H_k^1 pueden ser calculadas a partir de la relación

$$H_k^1 = 2 \left[c_k^1 + \sum_{i=1}^N B_{ik}^1 a_i^1 \right] \quad (D.6)$$

donde

$$c_k^1 = \left[\frac{(-1)^{k+1}}{k(k+1)(k+2)} \right] d_c^3 \quad (D.7)$$

$$B_{ik}^1 = \left[\frac{(-1)^{i+k}}{(i+k-1)(i+k)(i+k+1)} \right] d_c^3$$

APENDICE E

FORMULA DE INTEGRACION DE FILON

El método de Filon⁴⁵ aproxima la integral

$$\int_{x_1}^{x_m} f(x) \sin(tx) dx = h [\beta S_i + \gamma S_p] - R_n \quad (E.1)$$

siempre que se cumpla que $f(x_1)=f(x_m)=0$. En la ecuación (E.1) h de
nota la amplitud del intervalo de integración, y β y γ toman los
valores

$$\beta = 2 \left[\frac{1 + \cos^2 \theta}{\theta^2} - \frac{\sin 2\theta}{\theta^3} \right] \quad (E.2)$$

$$\gamma = 4 \left[\frac{\sin \theta}{\theta^2} - \frac{\cos \theta}{\theta^3} \right]$$

y

$$\beta = \frac{2}{3} + \frac{2\theta^2}{15} - \frac{4\theta^4}{105} + \frac{2\theta^6}{567} - \dots \quad (E.3)$$

$$\gamma = \frac{4}{3} - \frac{2\theta^2}{15} + \frac{4\theta^4}{210} - \frac{\theta^6}{11.340} + \dots$$

cuando $\theta = t.h$ es pequeño.

S_i y S_p están definidas por las series

$$S_i = \sum_{k=3}^{m-2} f(k) \operatorname{sen}(tx_k) \quad \text{para } k \text{ impar}$$

$$S_p = \sum_{k=2}^{m-1} f(k) \operatorname{sen}(tx_k) \quad \text{para } k \text{ par}$$

siempre que la función $f(x)$ se anule en los extremos del intervalo de integración.

